

SÉRIE A, N° 479
N° D'ORDRE : 503

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS — MENTION SCIENCES

PAR

LOUIS BEAUJARD

INGÉNIEUR I.C.P.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES

1^{re} THÈSE

NOUVELLES MÉTHODES DE PRÉPARATION DES CRISTAUX UNIQUES D'ALUMINIUM
ET LEURS APPLICATIONS A L'ÉTUDE MICROSCOPIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE
DE L'ÉTAT MÉTALLIQUE

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

MESURE PAR LES RAYONS X DES TENSIONS INTERNES
DANS LES MÉTAUX SOLIDIFIÉS RAPIDEMENT

Soutenues le 10 Juin 1949, devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. G. CHAUDRON,	Président.
		R. LUCAS	{ Examineurs.
		J. LAVAL	

1949

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS — MENTION SCIENCES

PAR

LOUIS BEAUJARD

INGÉNIEUR I.C.P.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES

— 3 + 6 —

1^{re} THÈSE

NOUVELLES MÉTHODES DE PRÉPARATION DES CRISTAUX UNIQUES D'ALUMINIUM
ET LEURS APPLICATIONS A L'ÉTUDE MICROSCOPIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE
DE L'ÉTAT MÉTALLIQUE

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

MESURE PAR LES RAYONS X DES TENSIONS INTERNES
DANS LES MÉTAUX SOLIDIFIÉS RAPIDEMENT

Soutenues le 10 Juin 1949, devant la Commission d'Examen

— 3 + 6 —

<i>Jury</i> {	MM. G. CHAUDRON,	<i>Président.</i>
	R. LUCAS	{ <i>Examineurs.</i>
	J. LAVAL	



NOUVELLES MÉTHODES DE PRÉPARATION
DES CRISTAUX UNIQUES D'ALUMINIUM
ET LEURS APPLICATIONS
A L'ÉTUDE MICROSCOPIQUE
ET CRISTALLOGRAPHIQUE DE L'ÉTAT MÉTALLIQUE

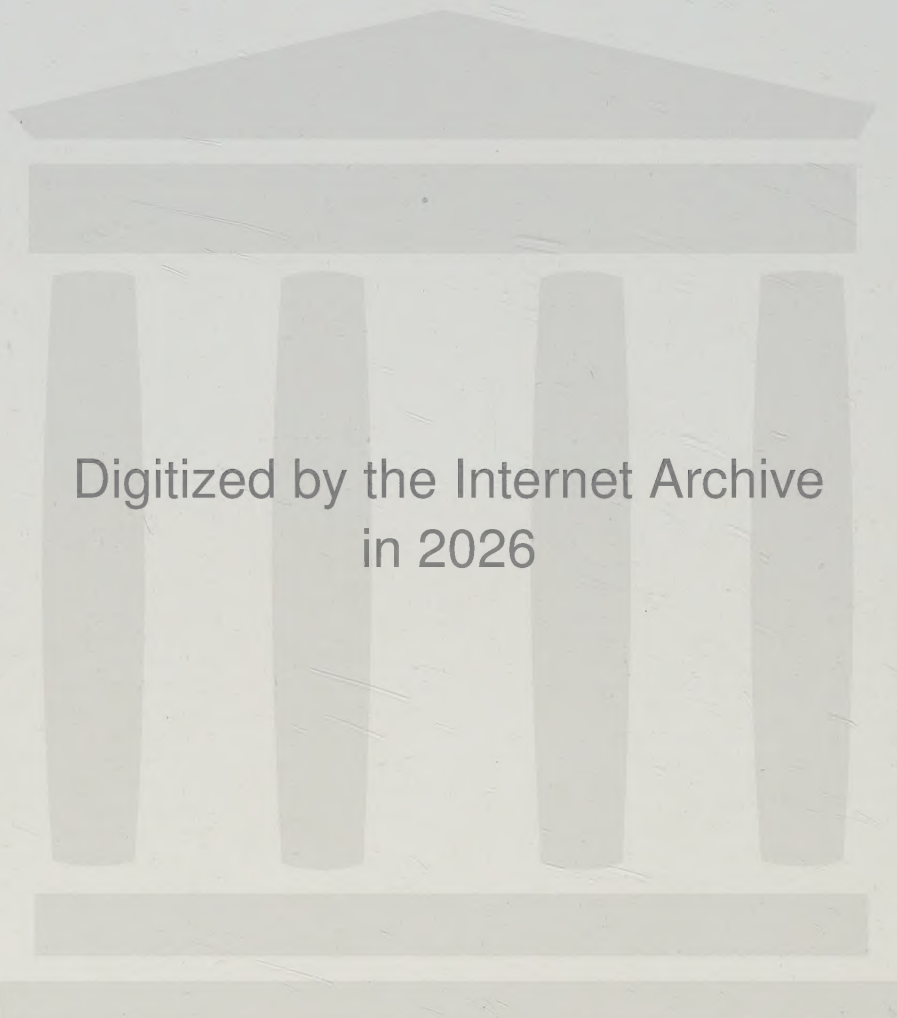
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. A. CHATELET

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM	T	Botanique.	TEISSIER	T	Zoologie.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	MANGENOT	T	Biologie végétale.
A. DENJOY	T	Théorie des fonctions et topologie.	P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.	MONNIER		Physiologie générale.
E. DARMOIS	T	Enseignement de physique.	PIVETEAU	T	Géologie.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	ROCARD	T	Physique.
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.	H. CARTAN		Calcul différentiel.
Ch. JACOB	T	Géologie.	SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.
P. PASCAL	T	Chimie générale.	LAFFITTE	T	Chimie (P.C.B.).
M. FRÉCHET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.	FAVARD		Calcul des probabilités et physique-mathématique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	COULOMB	T	Physique du globe.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale.	CHRÉTIEN		Chimie (P.C.B.).
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	DRACH		Zoologie.
JOB	T	Chimie générale.	KASTLER		Physique.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
COMBES	T	Physiologie végétale.	EPHRUSSI	T	Génétique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
PÉRÈS	T	Mécanique rationnelle.	BAUER	T	Chimie-physique.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.	RIVIÈRE		Géologie (P.C.B.).
LAUGIER	T	Physiologie générale.	GAUTHERET		Biologie végétale (P.C.B.).
TOUSSAINT	T	Technique aéronautique.	LUCAS		Physique.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	MAX MORAND		Physique.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	ARNULF		Optique appliquée.
CHAZY	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	A. THOMAS		Évolution des êtres organisés.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	SOLEILLET		Physique.
DUPONT	T	Théories chimiques.	FORTIER		Mécanique expérimentale des fluides.
VALIRON	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	DANJON	T	Astronomie.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	FROMAGEOT		Chimie biologique.
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.	LAPORTE		Physique générale et radio-activité.
G. DARMOIS	T	Mathématiques générales.	JANET		Mathématiques générales.
Jacques BOURCART		Géographie physique et géologie dynamique.	PETIT	T	Biologie maritime.
AUBEL	T	Chimie biologique.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
M ^{me} JOLIO-CURIE	T	Physique générale et radio-activité.	GALLIEN		Biologie animale (P.C.B.).
PLANTEFOL	T	Botanique.	EICHORN		Biologie végétale (P.C.B.).
CABANNES	T	Recherches physiques.	DE CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.).
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	LAVAL		Physique (P.C.B.).
PRÉVOST	T	Chimie organique.	M ^{lle} CAUCHOIS		Chimie-physique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la géométrie.	THELLIER		Physique du globe.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	AUDUBERT		Électrochimie.
WYART	T	Minéralogie.	L'HÉRITIER		Génétique.
			GRIVET	T	Radio-électricité.
			PONCIN		Mécanique des Fluides.
			THIRY	T	Mécanique appliquée.
			DUBREIL		Mathématiques générales.
			QUELET		Chimie (P.C.B.).
			JUNG		Géologie.

Secrétaire Ch. MONIER



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547113_0002

A Monsieur le Professeur
Georges CHAUDRON,
Directeur du laboratoire de Vitry-sur-Seine
(C.N.R.S.)

A Monsieur Paul LACOMBE,
Maître de Recherches au C.N.R.S.

En hommage reconnaissant

A mes Parents,

A ma Femme

En témoignage d'affection

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION	1

CHAPITRE PREMIER

Étude comparative des principales méthodes de préparation des gros cristaux d'aluminium. — Application à la mise au point de deux méthodes nouvelles	3
A. — <i>Méthodes antérieures de préparation de cristaux uniques par recristallisation dans l'état solide</i>	<i>3</i>
1° Méthode par écrouissage critique	3
2° Recristallisation avec gradient mobile de température	8
B. — <i>Méthodes antérieures de préparation de cristaux uniques par solidification</i>	<i>8</i>
1° Méthode de Czochralski	8
2° Méthode de Bridgman	9
C. — <i>Nouvelles méthodes de préparation à partir de l'état liquide</i>	<i>10</i>
1° Méthode par solidification lente	10
2° Méthode de surfusion	11
3° Comparaison entre les deux méthodes de préparation de cristaux uniques par solidification lente et par surfusion	15
4° Application de la notion de surfusion à l'interprétation des différentes textures de solidification des lingots d'aluminium	19

CHAPITRE II

Étude micrographique de la structure des cristaux uniques	22
A. — <i>Emploi du polissage électrolytique</i>	<i>22</i>
B. — <i>Réactifs micrographiques</i>	<i>22</i>
1° Par production d'un film superficiel	22
2° Par dissolution préférentielle des grains	23
3° Par attaque intergranulaire	23
4° Par figures de corrosion	23
C. — <i>Nécessité de nouveaux réactifs pour l'aluminium raffiné</i>	<i>23</i>
1° Formation d'une couche mince d'alumine par oxydation électrolytique.. ..	23
2° Réactif à l'eau régale concentrée fluorée donnant des figures de corrosion ..	26
D. — <i>Mise en évidence des imperfections de structure dans les gros cristaux au moyen des deux réactifs décrits</i>	<i>33</i>
1° Imperfections de structure dues aux impuretés dans des gros cristaux produits par solidification avec surfusion	33
2° Imperfections de structure des cristaux formés par recristallisation	34

	PAGES
E. — <i>Etude de l'écrouissage des gros cristaux</i>	39
1° Anisotropie de la déformation	39
2° Persistance de la forme géométrique des figures de corrosion au cours de l'écrouissage	41
F. — <i>Etude de la recristallisation</i>	41

CHAPITRE III

Étude aux rayons X des cristaux uniques	46
A. — <i>Détermination des orientations des cristaux</i>	46
1° Méthode de mesure	46
2° Application aux gros cristaux	47
B. — <i>Comparaison des imperfections de structure des cristaux en fonction de leur mode de formation</i>	48
1° Méthodes de mesure des désorientations	48
2° Examen de la structure en un seul point du cristal	49
3° Exploration de la surface d'un monocristal	50
C. — <i>Etude de l'écrouissage de monocristaux</i>	52
Conclusions générales	55
A. — <i>Etude des méthodes de préparation des cristaux uniques</i>	55
B. — <i>Etude micrographique des cristaux uniques</i>	56
C. — <i>Etude des cristaux par les rayons X</i>	57
BIBLIOGRAPHIE	59

INTRODUCTION

Toute mesure physique ou chimique est fonction de l'orientation cristalline, même dans les métaux cubiques. Il en résulte que l'étude d'un échantillon polycristallin ne donne des propriétés mesurées qu'une valeur moyenne fonction du nombre de cristaux et de leur orientation respective. De plus, les contours de grains d'un métal polycristallin déterminent des perturbations de structure qui ont leurs conséquences sur le comportement du métal, en particulier au cours de la déformation plastique.

C'est pourquoi, dans les recherches modernes sur les propriétés des métaux, on s'efforce de plus en plus à effectuer les mesures sur des cristaux uniques. Cependant, l'emploi d'échantillon monocristallin ne présente tout son intérêt que dans le cas de métaux très purs et de cristaux présentant un réseau aussi parfait que possible.

Nous nous sommes proposé, dans cette étude, de rechercher de nouvelles méthodes de préparation de gros cristaux métalliques afin, d'une part, de faciliter leur préparation, d'autre part, de comparer leur perfection de structure en fonction de leur méthode de préparation.

Ceci nous a amené à rechercher de nouvelles méthodes d'examen micrographique. Dans ce but, nous avons utilisé uniquement le polissage électrolytique qui, seul, permet l'obtention de surfaces cristallines non perturbées, avant attaque par des réactifs nouveaux dont l'action est fonction de l'orientation cristalline. La formation de figures de corrosion ou de couches d'oxydation anodique de faible épaisseur ont alors conduit à des résultats nouveaux sur les imperfections de structure des cristaux uniques qui ont pu être ensuite confirmés par l'examen aux rayons X. Ces nouveaux réactifs micrographiques complètent donc les méthodes d'examen par rayons X en leur apportant de nouveaux problèmes à résoudre.

Nous exprimons notre profonde gratitude à M. Georges CHAUDRON, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, Directeur du Laboratoire de Vitry du Centre national de la Recherche Scientifique, qui nous a proposé ce sujet de recherche, et pour l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné.

Nous sommes particulièrement reconnaissant à M. Paul LACOMBE, Maître de Recherches au Centre national de la Recherche Scientifique, Chef de Travaux à la Sorbonne, qui nous a constamment dirigé et conseillé au cours de ce travail, et qui nous a initié aux techniques si délicates de la micrographie et de la radiocristallographie. Nous tenons à remercier nos camarades du Laboratoire de Vitry, et, en particulier, M. MORIZE, pour les échanges de vues intéressants que nous avons eus avec eux. Qu'il nous soit permis de remercier la Compagnie Générale du Duralumin et du Cuivre pour l'aide matérielle qu'elle nous a apportée durant la poursuite de ces travaux. Nous

tenons enfin à exprimer notre reconnaissance à Monsieur l'Ingénieur en Chef VERNOTTE qui a facilité l'impression de ces recherches dans les Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air.

Notre étude comprend trois parties :

CHAPITRE PREMIER. — *Étude comparative des principales méthodes de préparation des gros cristaux d'aluminium. — Application à la mise au point de deux méthodes nouvelles;*

CHAPITRE II. — *Étude micrographique de la structure des cristaux uniques;*

CHAPITRE III. — *Étude aux rayons X des cristaux uniques.*

ÉTUDE COMPARATIVE DES PRINCIPALES MÉTHODES DE PRÉPARATION DES GROS CRISTAUX D'ALUMINIUM

APPLICATION A LA MISE AU POINT DE DEUX MÉTHODES NOUVELLES

On peut classer les méthodes de préparation de cristaux uniques d'aluminium en trois groupes généraux, suivant l'état physique, gazeux, liquide, solide du métal utilisé pour les préparer. Nous avons été amené à étudier deux nouvelles méthodes de préparation par solidification qui présentent l'intérêt d'être beaucoup plus rapides que les méthodes classiques.

A. — MÉTHODES ANTÉRIEURES DE PRÉPARATION DE CRISTAUX UNIQUES PAR RECRISTALLISATION DANS L'ÉTAT SOLIDE

1^o Méthode par écrouissage critique.

a) *Principe de la méthode.*

Il avait été remarqué que, lors de certains traitements thermiques suivant des déformations imposées à des objets métalliques, par exemple des tôles, le grain du métal avait tendance à grossir très fortement par endroits. CARPENTER et ELAM [1] ont pu préciser les conditions de ce grossissement. Ils ont montré que celui-ci est provoqué par un faible écrouissage du métal recuit, suivi d'un chauffage prolongé à haute température.

L'expérience montre, en effet, que si l'on soumet des échantillons de tôles d'aluminium à des écrouissages par traction croissants, on observe, après recuit de trois jours à 600° que, pour les valeurs de l'écrouissage inférieures à un écrouissage donné, voisin de 1,6 %, la grosseur du grain du métal ne varie sensiblement pas. Pour la valeur de 1,6 %, l'éprouvette est souvent formée d'un gros cristal, couvrant toute sa surface. Pour des valeurs de l'écrouissage supérieures à 1,6 %, la grosseur des grains décroît rapidement,

puis devient à peu près constante. Les *figures 1 et 2* résument ces observations pour une température de recuit donnée. On notera, à la *figure 2*, l'apparence grossière de quelques cristaux pour les écrouissages inférieurs à l'écrouissage critique. Il ne s'agit, en réalité, que d'un ensemble de cristaux d'orientation presque voisine constituant ce que l'on appelle une texture de recristallisation. La photographie ne les différencie que dans une faible proportion.

On conçoit que cette méthode de détermination de la courbe précédente soit longue et imprécise, car il est évident qu'une faible variation d'écrouissage, autour de la valeur de l'écrouissage critique, provoque l'apparition de grains dont la grosseur est très différente de celle donnée par cet écrouissage particulier. Si l'écrouissage appliqué à

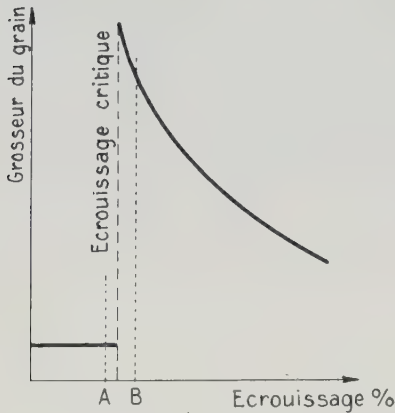


Fig. 1

l'éprouvette est inférieur à l'écrouissage critique, même d'une très faible valeur, les grains verront leur dimension inchangée après recuit. Seuls, leurs joints se déplaceront d'une manière discontinue (*fig. 3*). Si l'écrouissage lui est supérieur de très peu, les grains formés seront gros mais l'éprouvette ne sera pas monocristalline.

b) Détermination rapide de l'écrouissage critique.

On peut plus facilement déterminer cette valeur critique à l'aide d'une éprouvette trapézoïdale (*fig. 4*). Ses dimensions sont calculées de telle manière que la plus grande section de l'éprouvette ne subisse pas de déformation permanente

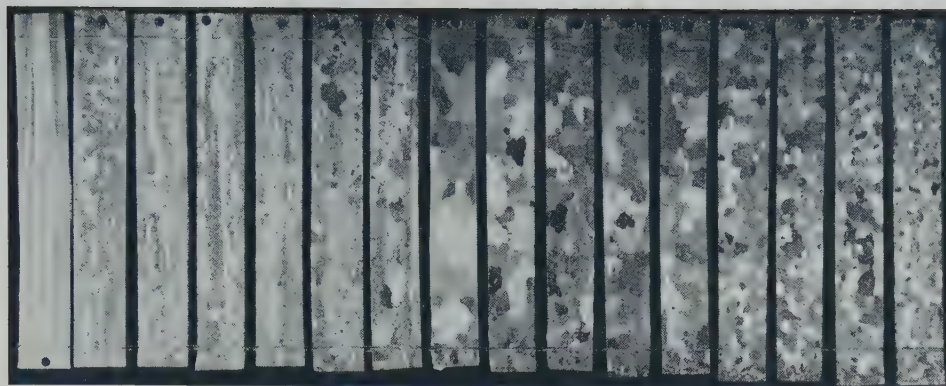
alors que la plus petite section se casse au cours de la traction.

En adoptant une charge de rupture de 4 kg/mm^2 et une limite élastique de 1 kg/mm^2 , on choisira une éprouvette de 10 cm de long avec une largeur aux deux extrémités : respectivement de 1 et 4 cm. On réalise ainsi, tout au long de l'éprouvette, un gradient continu de déformation.

Il est important de préciser la forme à donner à l'éprouvette trapézoïdale pour que le gradient de déformation après traction soit à peu près constant. Il faut, en effet, tenir compte de l'allure de la courbe de traction effort-déformation. Une même variation de la force par millimètre carré exercée sur l'éprouvette provoque un allongement très différent suivant la région du diagramme de traction (*fig. 5*).

Par suite, il est nécessaire que les côtés obliques du trapèze ne soient pas rectilignes mais légèrement concaves.

Cette éprouvette, tractionnée jusqu'à rupture de sa section minimum et soumise à un recuit de soixante-douze heures à 600° , se couvre de grains dont la grosseur est fonction de l'intensité de la déformation locale. Un seul essai, mené sans précautions spéciales, donne aussitôt la valeur approchée de l'écrouissage critique. Dans la *figure 4*, nous constatons plus nettement que dans la *figure 2* qu'aux faibles écrouissages inférieurs à 1,6 %, le grain est de dimensions constantes, puis croît brusquement au delà de 1,6 %, pour décroître ensuite progressivement.



écroui 0,46 0,58 0,89 0,96 1,10 1,41 1,66 1,92 2,19 2,48 2,76 4,14 4,47 5,51 9,66

Fig. 2. — Variation de la grosseur du grain avec l'écrouissage. $\times 1/2$

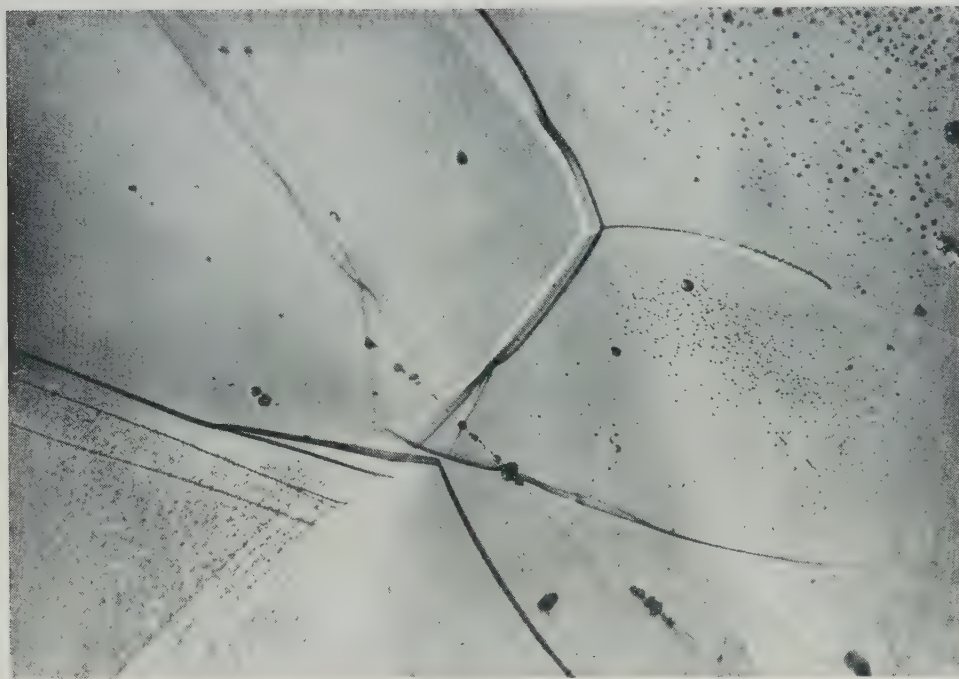


Fig. 3. $\times 350$

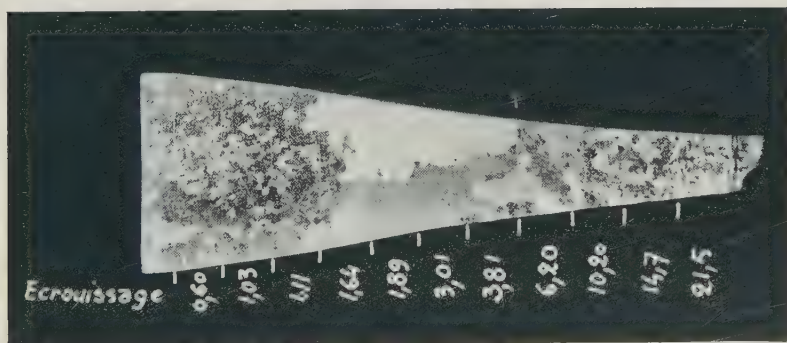


Fig. 4. $\times 1/2$

c) *Interprétation de l'écrouissage critique et facteurs qui le modifient.*

Une explication qualitative et intuitive peut être donnée de l'existence de l'écrouissage critique. Elle est basée sur quelques hypothèses concernant la naissance des germes cristallins. L'allongement pour cent qui mesure la déformation globale de l'éprouvette ne tient pas compte des hétérogénéités locales de déformation. Par suite des orientations variables des cristaux par rapport à la direction générale de traction, chacun des cristaux se déforme inégalement. Il en résulte, à leurs contours, des déformations plus intenses, où les germes cristallins ont plus de chance d'apparaître. Il faut supposer, en outre, que l'apparition d'un germe cristallin ne se produit qu'après que la déformation a dépassé un certain seuil.

Il en résulte que pour obtenir une éprouvette à gros cristaux, il est nécessaire, non seulement de créer des germes cristallins en écrouissant le métal au-dessus d'un certain taux, mais aussi de limiter leur nombre au minimum. On peut, en effet, supposer que la probabilité de naissance des germes croît rapidement avec le taux d'écrouissage.

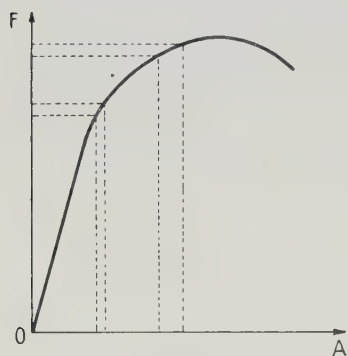


Fig. 5

Cette explication, assez intuitive, permet de comprendre également pourquoi la valeur de l'écrouissage critique, pour un même métal, dépend à la fois de la grosseur moyenne du grain avant traction et de la préexistence de textures de recristallisation plus ou moins orientées. Plus les grains sont fins et désorientés les uns par rapport aux autres, plus les chances d'apparition d'écrouissages locaux sont élevées. Par suite, la valeur de l'écrouissage critique sera d'autant plus faible que le grain sera plus fin. D'autre part, à égalité de grosseur de grain, l'écrouissage critique sera d'autant plus élevé qu'une texture plus parfaitement orientée préexistera. A la limite du

reste, on peut considérer le cas du monocristal déformé où l'écrouissage nécessaire pour y faire apparaître des germes cristallins est beaucoup plus élevé que l'écrouissage critique observé sur échantillons polycristallins.

L'influence des textures orientées sur la préparation des éprouvettes monocristallines est bien démontrée par la méthode préconisée par V. STOTT [2]. Pour augmenter la chance d'obtenir des éprouvettes strictement monocristallines, il est préférable de détruire au maximum les textures orientées de déformation ou de recristallisation.

Dans ce but, au lieu d'appliquer l'écrouissage critique à une tôle simplement recuite après laminage et qui a conservé ainsi une texture plus ou moins orientée, on lui fait subir un premier écrouissage de 15 % suivi d'un recuit prolongé à 450°. Cet écrouissage peu élevé réalise alors une structure finement cristallisée où tous les cristaux ont des orientations statistiquement désordonnées (texture équiaxe). C'est à cette texture équiaxe que l'on applique finalement l'écrouissage critique et le traitement de recristallisation proprement dit. Celui-ci consiste en une montée en température très lente à 450° à 600°, à la vitesse de 25° par jour, puis maintien final de quelques heures à 640°.

La figure 2 montre bien, d'ailleurs, l'efficacité d'un tel traitement. Les éprouvettes recuites après écrouissage inférieur à l'écrouissage critique (de 0,46 à 1,41 %) possèdent

une texture plus ou moins orientée. Au contraire, l'éprouvette écrouie de 9,66 % présente une granulation tout à fait désorientée.

En conclusion, la méthode de préparation des gros cristaux par écrouissage critique est laborieuse et ne conduit pas, à coup sûr, à des éprouvettes monocristallines. Elle nécessite, d'autre part, des chauffages prolongés avec ou sans gradient de température. De plus, si le chauffage du four est interrompu par une cause accidentelle, la croissance des gros cristaux est arrêtée.

Enfin, il est impossible d'obtenir ainsi des gros cristaux d'orientation cristallographique donnée. On ne peut que faire un grand nombre de ces monocristaux, et choisir ceux dont l'orientation cristallographique se rapproche le plus de l'orientation désirée.

d) *Application aux alliages.*

La connaissance de l'écrouissage critique est très importante en pratique, où l'on cherche, au contraire, à éviter le grossissement exagéré des grains. Celui-ci peut

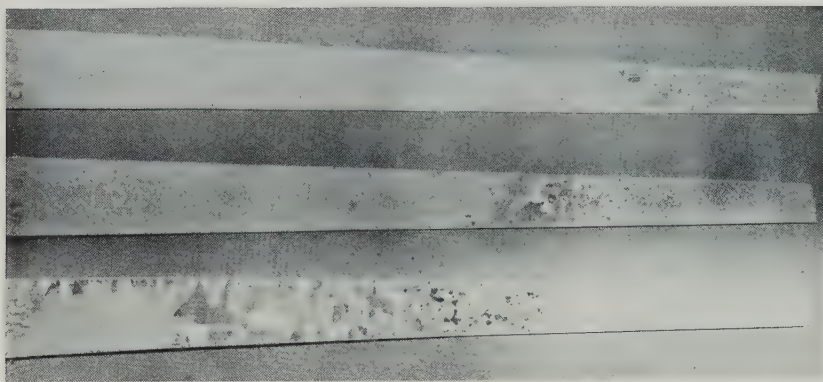


Fig. 6. $\times 1/3$

apparaître au cours des traitements mécaniques et thermiques successifs à un stade de la transformation du métal où ce grossissement est indésirable (cas de l'emboutissage). D'après les idées antérieures sur l'écrouissage critique, on conçoit que les impuretés du métal puissent modifier sa valeur. L'expérience suivante le montre clairement. Nous avons déterminé sur des éprouvettes trapézoïdales la valeur de l'écrouissage critique de trois alliages industriels d'aluminium contenant 3 % de magnésium et des teneurs croissantes en manganèse : 0,04, 0,15 et 0,25 %, respectivement. Les éprouvettes, primitivement à grain très fin montrent, après chauffage d'une heure au bain de sel à 430°, une très grande variation de l'écrouissage critique. Les valeurs sont de 1,5 %, 4,5 et 5,2 % pour les teneurs de 0,04, 0,15 et 0,25 % de Mn (*fig. 6*).

D'autre part, il est intéressant d'observer que l'écrouissage supplémentaire provoqué sur les bords des éprouvettes par leur cisaillement a permis la croissance de cristaux aux dépens de la zone de métal ayant subi un écrouissage inférieur à l'écrouissage critique. La longueur de ces cristaux est d'autant plus grande que l'on se déplace vers les écrouissages plus élevés. De plus, la dimension des cristaux isolés observables dans la zone d'écrouissage critique est d'autant plus petite que la teneur en manganèse est plus grande. D'après l'observation précédente, les cristaux croissant dans une zone plus

écrouie devraient être, au contraire, de plus grandes dimensions. C'est un double argument pour conclure à une vitesse de cristallisation d'autant plus faible que le taux en impuretés non solubles augmente.

Enfin, il est remarquable de constater, en particulier sur l'alliage à 0,15 % Mn, l'aspect allongé des cristaux isolés dans la zone d'écrouissage critique dû à la formation de lignes de Lüders au cours de la traction de l'éprouvette.

Cette observation met trois faits en évidence. Tout d'abord, qu'il est nécessaire que la croissance des grains se fasse aux dépens d'une structure écrouie et que cette croissance est d'autant plus rapide que l'écrouissage est plus élevé. De plus, cette croissance peut s'effectuer dans une zone de l'éprouvette où le taux d'écrouissage général est inférieur à celui de l'écrouissage critique.

2° Recristallisation avec gradient mobile de température.

T. FUJIWARA et T. HUDITA [3] ont préconisé une méthode qui leur a donné de bons résultats pour obtenir à volonté une orientation déterminée. Des fils d'aluminium écroui sont soumis à un chauffage progressif, par déplacement à vitesse constante dans un four réglé à 600°. On observe que, dans ces conditions, il se forme un gros cristal dans la partie la plus chauffée, se développant dans la masse du fil en suivant le déplacement du point chaud. Le procédé est généralisé pour fabriquer des fils monocristallins d'orientation donnée. La méthode consiste à produire d'abord un monocristal, long de 2 cm environ à une extrémité du fil. Son orientation est déterminée par diagramme de Laue. On calcule ensuite l'angle dont on doit plier le fil, dans sa partie non encore recristallisée contiguë à l'extrémité monocristalline, pour amener celle-ci à l'orientation désirée. Le fil courbe est ensuite replacé dans le four mobile, pour faire croître le monocristal aux dépens de la portion non recristallisée. Les plans réticulaires du cristal en formation se développant parallèlement à eux-mêmes, on obtient ainsi, par l'intermédiaire de la courbure calculée donnée au fil, un monocristal d'orientation déterminée.

Nous n'avons pu reproduire les résultats donnés par cette méthode. Le fil recristallisait simplement comme s'il avait été soumis à un recuit uniforme et simultané sur toute sa longueur.

Il est possible que cet échec soit dû à l'emploi que nous faisons d'aluminium raffiné, où la recristallisation se produit à une température beaucoup plus basse qu'avec l'aluminium 99,5 % utilisé par FUJIWARA et HUDITA.

B. — MÉTHODES ANTÉRIEURES DE PRÉPARATION DE CRISTAUX UNIQUES PAR SOLIDIFICATION

1° Méthode de Czochralski.

Dans ses études sur la vitesse de cristallisation des métaux à partir de l'état fondu, CZOCHRALSKI [4] décrit un procédé original de fabrication de monocristaux de métaux à bas point de fusion. Il est applicable à l'aluminium. Il consiste à plonger un tube capillaire dans le métal fondu et à l'en retirer très lentement, à une vitesse égale à

la vitesse de cristallisation du métal, dans les conditions de refroidissement où l'on se trouve. Le capillaire entraîne un peu de métal fondu qui, à une petite distance du bain, se solidifie. Ce processus se poursuit de proche en proche. Le fil est monocristallin si un seul germe solide s'est formé au contact du métal avec le palpeur. CZOCHRALSKI produit, de cette manière, des fils monocristallins, longs de 10 cm environ. Ce procédé est simple, mais donne des fils grossièrement cylindriques, car toute variation minime de la vitesse d'entraînement provoque une importante variation de diamètre du fil. En extrayant ainsi le monocristal du bain fondu, on élimine les actions germinatives extérieures, puisque le métal est simplement enfermé dans sa peau d'oxyde protectrice.

CHALMERS [5], dans ses belles recherches sur l'influence des joints de grains sur les propriétés physiques d'un agrégat polycristallin d'étain, a été amené à imaginer une méthode permettant d'obtenir un ou plusieurs grains accolés, d'orientation donnée. Sa méthode est apparentée à celle de Czochralski. Il fond une éprouvette parallépipédique d'étain dans un petit moule de plâtre, placé dans un four qui se déplace horizontalement et parallèlement à son plus grand axe. Quand le four commence à se mouvoir, il inocule deux germes cristallins d'étain accolés, d'orientation soigneusement définie, à la partie la plus froide du métal en fusion. Celui-ci se solidifie suivant l'orientation cristallographique imposée par ces germes avec lesquels il a été mis en contact. La vitesse de déplacement du four, égale à la vitesse de cristallisation de l'étain (pour une surfusion très faible), donne une éprouvette dont les deux cristaux accolés ont l'orientation des deux germes.

2^o Méthode de Bridgman.

BRIDGMAN [6] a également mis au point une méthode de fabrication analogue à celle de Czochralski et que nous avons utilisée nous-même pour préparer des monocristaux de zinc.

On utilise un tube laboratoire en pyrex, à trois compartiments séparés par deux étranglements. La première opération consiste à fondre sous vide le métal pour le dégazer, dans le premier compartiment maintenu horizontal. Après chauffage prolongé, le tube et le four tubulaire sont relevés verticalement pour faire passer le métal dans les deuxième et troisième compartiments (*fig. 7*). Le premier étranglement filtre les peaux d'oxyde susceptibles de créer de multiples germes au cours de la solidification.

Le tube laboratoire est alors extrait du four à une vitesse très faible et constante. On provoque la solidification du métal de proche en proche, à partir du plus petit compartiment. Généralement, plusieurs cristaux y prennent naissance. L'étranglement a précisément pour but de ne permettre la croissance que d'un seul cristal dans le compartiment médian.

Il y a lieu, cependant, de prendre des précautions très sévères pour éviter la formation de germes parasites sur les parois. Ils peuvent être dus, par exemple, à des poussières. BRIDGMAN recommande, dans ce but, d'huiler très légèrement les parois intérieures du tube pour éviter toute action germinative.

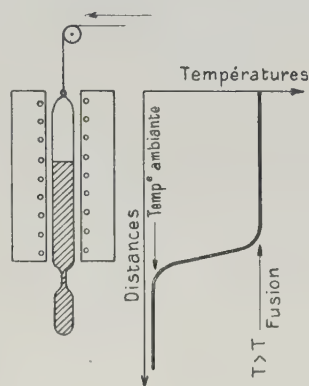


Fig. 7

Cette méthode donne des cristaux d'orientation très voisine correspondant à la direction de vitesse de croissance dendritique maximum du métal. Elle n'est donc pas une méthode de préparation générale de cristaux d'orientation quelconque.

C. — NOUVELLES MÉTHODES DE PRÉPARATION A PARTIR DE L'ÉTAT LIQUIDE

1° Méthode par solidification lente.

La réalisation de cristaux uniques cylindriques par la méthode de Bridgman impose la suppression rigoureuse de tous germes étrangers formés habituellement par des poussières adhérant au récipient contenant le métal. Nous avons donc cherché à limiter, au minimum, la surface de contact du métal fondu avec son support. On peut profiter à la fois de la tension superficielle élevée du métal fondu et surtout de la résistance mécanique importante de la pellicule d'oxyde du métal que nous avons choisi pour nos études : l'aluminium.

a) *Description du dispositif adopté.*

Le métal, sous forme d'une plaquette rectangulaire de 20×2 cm de côtés et de 1 à 2 mm d'épaisseur, taillée en pointe à une de ses extrémités, est disposé sur une sole de kaolin parfaitement horizontale. Celle-ci est placée au centre d'un tube de silice de 1 m de long et 40 mm de diamètre. Ce tube fixe est entouré par un four tubulaire mobile dont la température est réglée à 700° . Le four peut être entraîné à différentes vitesses par un moteur électrique.

b) *Mode opératoire.*

On dispose le four au début de l'expérience, de manière que la pointe de l'éprouvette métallique soit placée dans sa zone la plus chaude. L'éprouvette fond. En déplaçant progressivement le four, la pointe sortira de la zone la plus chaude et se solidifiera en un premier germe dès que la température de 658° sera atteinte. La solidification, à partir de ce germe, s'effectuera de proche en proche sans formation de nouveaux germes cristallins, si la vitesse de déplacement du four est assez lente. Cette vitesse est déterminée par la nécessité de réaliser, à tout instant, l'équilibre thermique entre métal liquide et métal solide et de dissiper la chaleur latente de solidification. Il en résulte que la vitesse de déplacement sera d'autant plus lente que l'épaisseur de l'éprouvette sera plus élevée. Par exemple, pour une éprouvette de 2 cm de large et 1 mm d'épaisseur, la vitesse de déplacement provoquant la formation d'un monocristal est de l'ordre de 60 cm/h.

c) *Résultats.*

Cette méthode permet de réaliser des éprouvettes monocristallines d'orientation quelconque, quelle que soit la pureté du métal. Elle est également applicable aux solutions solides d'aluminium telles que Al-Zn, Al-Mg et Al-Cu. Elle est donc tout à fait générale. Nous décrirons maintenant une méthode de préparation de monocristaux s'appliquant uniquement au métal pur.

2^o Méthode de surfusion.

On sait, depuis TAMMANN, que la grosseur des cristaux d'un corps solidifié est déterminée par deux facteurs principaux : le pouvoir de germination, ou nombre de germes cristallins apparaissant au sein du liquide dans l'unité de temps et dans l'unité de volume, et la vitesse de cristallisation, ou vitesse de croissance de ces germes. D'autre part, l'expérience montre que, lors de certaines conditions de refroidissement, il est possible de maintenir un corps à l'état liquide en dessous de sa température réelle de solidification. Cet état de faux équilibre, dit de surfusion, augmente à la fois le pouvoir de germination et la vitesse de cristallisation, du moins quand la surfusion n'est pas trop élevée (cas des métaux). Les courbes de la *figure 8* montrent en particulier que, pour de faibles surfusions (définies comme la différence entre la température de fusion vraie et celle où apparaissent les premiers cristaux), la vitesse de cristallisation croît plus rapidement que n'augmente le nombre de germes. Il en résulte que les chances d'obtenir des cristaux uniques sont plus grandes pour une surfusion moyenne que pour une faible surfusion, car, en dépit de la faible augmentation du nombre de germes pouvant apparaître dans l'unité de temps et de volume, la vitesse de cristallisation, beaucoup plus élevée, permettra au germe en croissance d'envahir la totalité du liquide avant même que plusieurs autres germes apparaissent.

Le problème revient donc à rechercher les conditions de refroidissement favorables à la surfusion. Jusqu'à présent, le phénomène de retard à la solidification n'a été signalé que pour quelques métaux : l'antimoine [7], le bismuth [8], le plomb, l'étain et le zinc [9]. Nous pensons que ceci est dû entre autres à l'impureté des métaux étudiés et à l'apport de germes étrangers au métal par les parois du récipient où se sont faites les mesures.

Nous avons réussi à solidifier, avec surfusion, de l'aluminium raffiné à 99,99 % de pureté, en prenant des précautions particulières pour éviter la formation de germes étrangers au métal. Nous avons adopté le dispositif suivant :

a) Mode opératoire.

Une éprouvette plate, de forme générale rectangulaire, en aluminium raffiné à 99,99 % de pureté, ayant 150×100 mm de surface et 1 à 3 mm d'épaisseur, est placée sur une sole de kaolin pur, parfaitement horizontale. On ne peut utiliser des éprouvettes d'épaisseur supérieure à 3 mm ni inférieure à 1 mm. Si l'épaisseur est trop faible, le métal fondu se rassemble en globules sous l'influence de la tension superficielle. Si la tôle est trop épaisse, les actions conjuguées de la tension superficielle et de la peau d'alumine ne peuvent plus retenir le métal qui s'écoule sur la sole jusqu'à atteindre une épaisseur d'équilibre.

La résistance chauffante du four est bobinée de telle manière que la température de la sole varie continuellement d'une extrémité à l'autre (*fig. 9*). La différence totale de

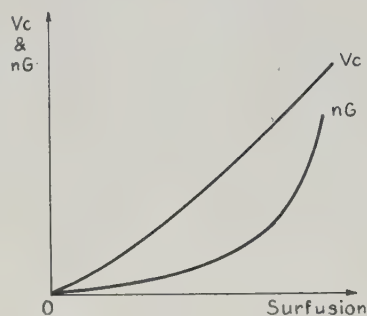


Fig. 8

température ne dépasse pas 10° . On chauffe le four au-dessus du point de fusion du métal (vers 700°). La fusion terminée, on laisse refroidir assez rapidement, de telle sorte que la température passe de 700 à 600° en quinze minutes. Dans ces conditions, il se forme

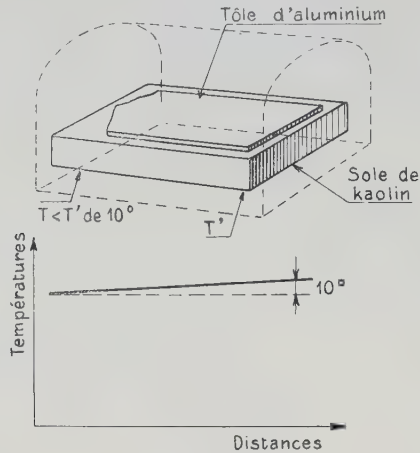
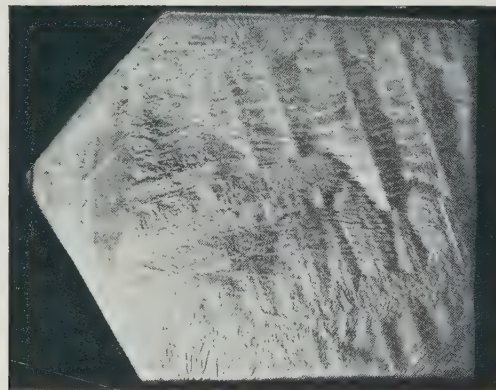


Fig. 9

toujours de gros cristaux d'aluminium. Une fois sur trois environ, les éprouvettes sont monocristallines (*fig. 10*), avec un faciès dendritique très accusé.

Ceci suggère le mécanisme de la formation des cristaux. Chaque cristal est composé d'un squelette dendritique qui semble s'être propagé très rapidement dans tout le volume



Sens de la solidification

Fig. 10. $\times 1/2$

du métal liquide. Cette croissance brutale des dendrites n'est possible qu'en admettant une forte surfusion du liquide.

Le gradient très faible de température le long de l'éprouvette (10°) n'a pour but que de créer un seul germe à l'extrémité la plus froide du métal, afin d'augmenter les chances de formation d'une seule dendrite, et donc du cristal unique. On augmente les

chances de former un seul germe en taillant, au préalable, l'éprouvette en pointe dans la partie se solidifiant la première. Dès que ce germe apparaît, il jette rapidement des dendrites en avant, dans toute la masse liquide, avec une vitesse de cristallisation d'autant plus élevée que la surfusion est plus grande.

Il était donc important de vérifier l'existence de cette surfusion.

b) *Mesure de la surfusion* [10].

Nous avons, pour cela, réalisé un montage permettant de mesurer de très faibles variations de température. Celle-ci est appréciée par un thermo-couple platine-platine rhodié, dont la force électromotrice est mesurée par un montage d'opposition modifié, dont le schéma est indiqué par la *figure 11*. La force électromotrice constante E de comparaison est obtenue par un accumulateur branché à un potentiomètre P formé de 10 m

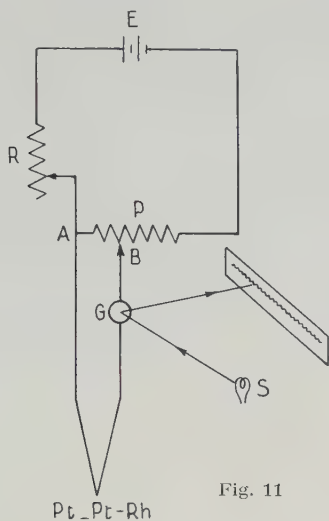


Fig. 11

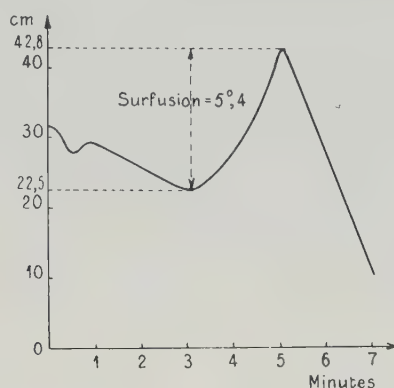


Fig. 12

de fil RNC, de 0,5 mm de diamètre, d'une résistance totale de 50 ohms environ. Une boîte de résistances étalon (R), de 11 110 ohms, est placée sur le même circuit. Le courant provoque entre les deux points A et B du potentiomètre une différence de potentiel opposée à celle du couple thermo-électrique. Un galvanomètre Cambridge (G), d'une résistance approximative de 20 ohms, est intercalé dans le circuit du thermo-couple. Son miroir forme l'image d'une source lumineuse sur une règle transparente distante de 1 m. Un inverseur permet de brancher rapidement le thermo-couple sur ce montage ou, plus simplement, sur un millivoltmètre gradué en degrés centigrades. La mesure de la force électromotrice du couple se fait en ajustant la résistance de la boîte étalon, de manière à ramener le spot du galvanomètre au zéro.

Des mesures de comparaison effectuées avec le millivoltmètre ont montré qu'à une déviation du spot de 1 mm correspond une variation de température de $0^{\circ},02$. Cette précision est très suffisante pour mesurer la surfusion de l'aluminium.

La mesure s'effectue comme suit :

MODE OPÉRATOIRE. — Des rondelles de 3 cm de diamètre, prélevées dans une tôle d'aluminium raffiné de 3 mm d'épaisseur, sont placées dans un four, sur une sole de

kaolin plane et horizontale. La soudure du couple thermo-électrique est appuyée très légèrement sur la rondelle. La température est élevée jusqu'à 680° . Le métal fond dans sa peau d'alumine et conserve ainsi sa forme première. Le couple ne doit surtout pas briser la peau d'alumine pour éviter de réduire la surfusion par formation d'alliage platine-aluminium. On laisse refroidir lentement le four. La résistance de la boîte est ajustée de telle manière que le spot du galvanomètre soit à peu près au zéro. La température décroissant, le spot se déplace sur la règle, par déséquilibre progressif du pont. On ramène le spot dans le champ de la règle en augmentant périodiquement la valeur de la résistance de la boîte. Le déplacement du spot, en fonction du temps, permet donc de tracer la courbe de refroidissement du métal.

L'intérêt de cette mesure est à la fois de démontrer l'existence de la surfusion et de déterminer les conditions thermiques du refroidissement donnant la surfusion maximum. La *figure 12* représente l'allure d'une courbe de refroidissement où la surfusion a été trouvée égale à $5^{\circ},4$. La température descend au-dessous de 658° , puis se relève brusquement lorsque le métal se solidifie, par suite du dégagement de la chaleur latente de solidification. Ensuite, la température se remet à baisser régulièrement dès que tout le métal est solidifié.

c) *Discussion des résultats. — Validité de la méthode.*

Nous avons voulu nous rendre compte de la validité de notre méthode de mesure de surfusion, en mesurant la surfusion déjà connue d'un autre métal : le bismuth. Nous avons ainsi trouvé une surfusion de $14^{\circ},5$, en bon accord avec les valeurs données par d'autres méthodes.

Il sera peut-être possible de trouver des surfusions supérieures pour l'aluminium en utilisant des montages où les causes accidentelles de germination pourront être encore plus réduites.

d) *Morphologie des cristaux.*

Les éprouvettes monocristallines, préparées par surfusion, possèdent un aspect dendritique accusé, surtout à l'extrémité la plus chaude qui s'est solidifiée en dernier lieu (*fig. 10*). Il existe, en ce point, une véritable retassure due au développement du squelette dendritique dans le métal liquide et au retrait de solidification.

Quand les éprouvettes sont formées de plusieurs grains, ceux-ci ont des contours brisés, différant profondément des joints de grains à contours plus réguliers des métaux recristallisés à l'état solide. Ces deux aspects démontrent bien la différence du mode de croissance de ces cristaux. En effet, les grains se formant par recristallisation se développent avec une vitesse à peu près constante dans toutes les directions de l'espace.

SANDEE [11] a montré que dans des cas simples, on peut admettre que la vitesse de croissance d'un grain, à partir d'un germe ponctuel, est isotrope. On observe alors que le contour du grain possède une forme circulaire très régulière, s'il ne vient en contact avec aucun autre grain en croissance. Lorsque deux grains se rencontrent, la limite intercrystalline qui les sépare peut avoir l'aspect d'une courbe géométrique, droite ou hyperbole, suivant que les vitesses de croissance des deux grains sont égales ou inégales.

Quand deux cristaux voisins se développent par solidification rapide aux dépens d'un métal liquide en surfusion, ils lancent des dendrites dans l'espace. Ces dendrites se rencontrent et arrêtent leur croissance mutuelle. Le métal qu'elles emprisonnent se solidifie ultérieurement. Le joint séparant les deux grains affecte alors la forme d'une ligne brisée provoquée par l'enchevêtrement des dendrites.

e) *Application à d'autres métaux.*

La méthode de surfusion est d'un emploi tout à fait général, à condition qu'il s'agisse de métaux de haute pureté.

BISMUTH. — Les échantillons de bismuth utilisés pour vérifier la validité de la mesure de surfusion sont souvent monocristallins. La partie se solidifiant en dernier lieu montre une petite crête en relief. Elle remplace la retassure habituelle observée sur l'aluminium car le bismuth se solidifie avec augmentation de volume.

CUIVRE ET ZINC. — Nous avons de même préparé des cristaux uniques de cuivre et de zinc, en opérant sous atmosphère d'azote pour éviter l'oxydation superficielle de ces métaux.

3° **Comparaison entre les deux méthodes de préparation de cristaux uniques par solidification lente et par surfusion.**

a) *Continuité du mode de solidification en fonction de la vitesse de refroidissement.*

En utilisant le système du four mobile, nous avons étudié les variations d'aspect des gros cristaux formés par solidification, en fonction de la vitesse de déplacement du four.

Si le four se déplace lentement, à une vitesse de 60 cm/h, le refroidissement du métal liquide est assez lent pour que le front de solidification se confonde avec le déplacement de l'isotherme 658°, température de solidification de l'aluminium très pur. Les cristaux formés dans ces conditions possèdent le faciès caractéristique des cristaux formés par solidification lente. Si plusieurs cristaux se sont développés simultanément, leurs contours sont rectilignes et parallèles à la direction de déplacement du front de solidification.

Si le déplacement du four s'effectue à une vitesse beaucoup plus grande, de l'ordre de 3 m à l'heure, le front de solidification est en retard par rapport au déplacement de l'isotherme 658°. Il se produit donc une surfusion qui permet le développement de cristaux dendritiques, comme il a été décrit précédemment. Si la vitesse de refroidissement est encore plus grande, plusieurs germes apparaissent dans l'étendue du métal liquide. L'éprouvette est polycristalline.

On voit donc que suivant la vitesse de déplacement du four, on pourra obtenir une croissance des cristaux, avec ou sans surfusion.

b) *Rôle des impuretés dans les méthodes de préparation de gros cristaux par solidification.*

Les résultats antérieurs sont valables seulement pour l'aluminium raffiné. Il était intéressant de chercher quels résultats pouvaient être obtenus en utilisant des métaux de pureté moindre ou même des alliages.

Le rôle joué par les impuretés du métal dans les différentes méthodes montre bien la différence du mécanisme de formation des cristaux. Dans le cas de la méthode de solidification lente, les mêmes conditions expérimentales de déplacement du gradient permettent de réaliser des cristaux de dimensions comparables, quelle que soit la pureté du métal (jusqu'à 99,5 %). En effet, la solidification se produisant de proche en proche avec une très faible vitesse, se trouve peu contrariée par la présence des impuretés. Au contraire, dans la méthode par surfusion, les impuretés sont saisies *in situ* par la croissance brutale des dendrites et s'opposent même à leur extension à tout le volume de l'échantillon, en déterminant autant de germes défavorables à l'établissement d'une surfusion importante. Ainsi, la grandeur moyenne des dendrites apparaissant dans le métal est déterminée par la teneur en impuretés : elle diminue très rapidement au fur et à mesure que la teneur en impuretés croît. Cette action des impuretés est très nette puisque nous avons pu observer une grosseur de grain très différente pour deux aluminiums dont la teneur en impuretés ne différait pas de plus de 0,1 % (Al à 99,5 et Al à 99,6) (*fig. 13 a*, de gauche à droite : Al à 99,99; 99,6; 99,5 %); (*fig. 13 b* : cristaux de solidification lente).

De plus, la morphologie des impuretés et leur répartition dans la masse des cristaux uniques formés est très différente dans les deux méthodes. Elle montre bien, en particulier, le caractère brutal de la solidification dans le cas où il y a surfusion. En effet, les impuretés sont alors réparties en fins chapelets à la périphérie des branches dendritiques de chaque cristal (*fig. 14*). Dans la méthode par solidification lente, les impuretés se rassemblent, au contraire, sous forme de ségrégations parfaitement organisées, dont la croissance est favorisée par la lenteur de la solidification et le fait que celle-ci progresse de proche en proche dans le métal, suivant un front pratiquement plan (*fig. 15*).

Cette observation sur la répartition des impuretés, suivant le régime thermique de la solidification, peut présenter un grand intérêt pratique. On conçoit, en effet, que la morphologie des impuretés puisse jouer un rôle important dans les traitements mécaniques ultérieurs à faire subir au métal.

En effet, au cours de la déformation d'un lingot brut de fonderie, les impuretés coalescées sous forme d'agrégat volumineux facilitent la formation de fissures, de décollements, à la ligne de démarcation entre elles et la solution solide homogène environnante. Ce phénomène a été particulièrement mis en évidence, tout récemment, par HÉRENGUEL et SANTINI [12]. La méthode de solidification que nous avons adoptée dans cette étude permettrait de préciser la vitesse de solidification minimum compatible avec une répartition aussi fine et régulière que possible des constituants insolubles.

Pour les mêmes raisons, la préparation de monocristaux d'alliages Al-Cu à 4 %, Al-Zn à 5 % et Al-Mg à 4 % n'est possible que par la méthode de solidification lente de proche en proche.



Fig. 13 (a). $\times 1$



Fig. 13 (b). $\times 2/3$



Fig. 11. 20

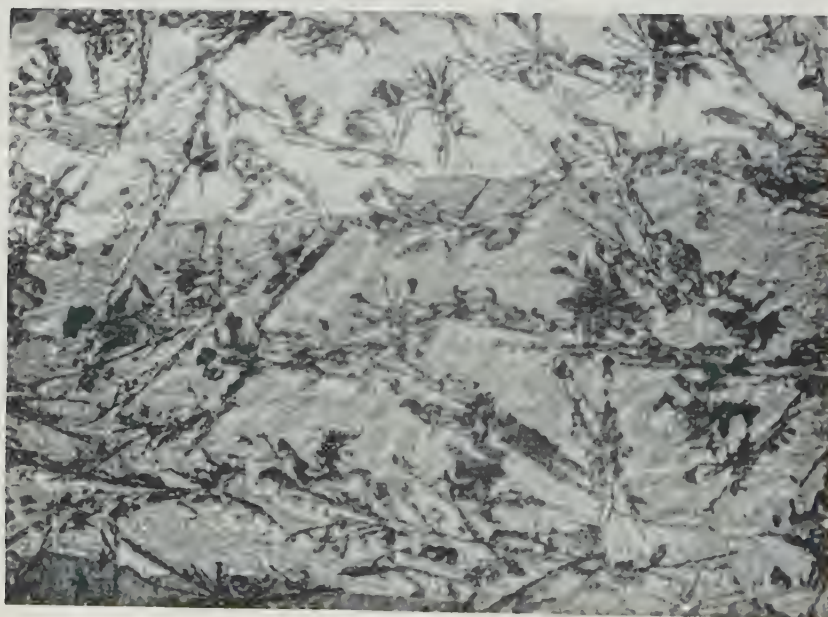


Fig. 15. 20

4° Application de la notion de surfusion à l'interprétation des différentes textures de solidification des lingots d'aluminium.

La comparaison des différents modes de préparation des monocristaux nous permet maintenant d'expliquer la morphologie très particulière des textures de solidification rencontrées dans la pratique de la coulée des métaux. Celles-ci sont très différentes suivant le mode de coulée adopté. Nous comparerons deux cas extrêmes : la coulée classique en lingotière métallique refroidie par l'eau et la coulée dite « continue ».

a) Cas de la coulée coquille en lingotière à panneaux refroidis par l'eau.

Un procédé très employé pour couler de l'aluminium sous forme de plateaux à laminier consiste à utiliser, comme moule, des lingotières à panneaux ouvrants verticaux en cuivre, refroidis par une circulation d'eau. On obtient ainsi un refroidissement

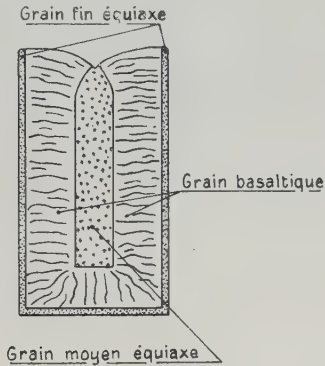


Fig. 16

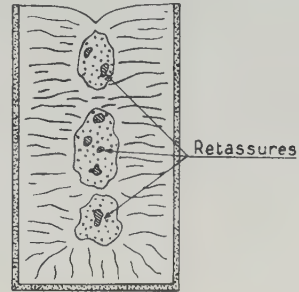


Fig. 17

rapide du métal fondu, en évacuant sa chaleur par les grands côtés du plateau. Ce procédé est une amélioration sensible de la coulée en lingotières de fonte non refroidie, où la solidification prenait beaucoup plus de temps.

Avant de remplir la lingotière, on l'incline en la faisant pivoter autour d'un axe perpendiculaire à son plus grand plan et passant par un de ses angles supérieurs. Ceci a pour but de faire couler tranquillement, et sans remous, le métal de la poche de coulée dans la lingotière, d'éviter l'entraînement de crasses ou peaux d'oxydes et la formation de bulles, préjudiciables à la qualité du lingot.

Une coupe verticale, perpendiculaire au plan du plateau, montre trois zones cristallines différentes (fig. 16) :

- une zone périphérique corticale, de faible épaisseur, à grains très fins;
- une zone importante à grains basaltiques, perpendiculaires à la surface, et
- une zone centrale, à grains moyens équiaux.

On donnait, de ces différentes textures, une interprétation basée sur deux hypothèses [13]. D'une part, on supposait que la vitesse de cristallisation croissait pour les surfusions moyennes plus rapidement que la vitesse de germination. D'autre part, on

supposait que la vitesse de cristallisation était supérieure, dans une certaine direction cristallographique, parallèle à la vitesse de déplacement du front de solidification. Si la première hypothèse est valable, la seconde n'est appuyée par aucune preuve expérimentale. Elle n'est concevable que pour des métaux de symétrie cristalline inférieure au système cubique.

L'interprétation que nous proposons est basée uniquement sur la notion de la surfusion.

La zone corticale à grains fins est due à la solidification rapide du métal liquide au contact de la paroi froide de la lingotière. Il s'y forme de nombreux germes cristallins. La zone à grains basaltiques offre un aspect semblable à celui montré par les éprouvettes polycristallines, formées par solidification lente. Dans cette zone, le gradient de température est notable, et le refroidissement assez rapide, ce qui ne permet pas au front de solidification de suivre assez vite le déplacement de l'isotherme de 658°. Quand l'écart de température entre ces deux zones devient important, la faible surfusion qui existe au centre du lingot suffit à provoquer, devant la zone à cristaux allongés, l'apparition de nombreux germes. Il en résulte une cristallisation équiaxe fine du centre du plateau.

Il peut arriver que le mode de croissance unidirectionnel des cristaux basaltiques provoque la formation de retassures importantes au centre des plateaux, si le remplissage de la lingotière ne se fait pas à vitesse constante. On obtient alors une structure particulière qu'une coupe longitudinale du plateau révèle. Les trois zones déjà décrites sont présentes, mais n'ont pas une épaisseur uniforme tout le long du plateau. La zone à grains basaltiques varie régulièrement d'importance suivant la vitesse de coulée. La zone centrale à grains fins montre donc un aspect discontinu. Le centre de chaque îlot est généralement rempli de retassures assez grosses (*fig. 17*).

L'explication que l'on peut donner de cet aspect est facilement fournie par les phénomènes que nous avons déjà décrits. Lorsque le remplissage de la lingotière se fait plus lentement, le refroidissement du métal est plus rapide en surface, car il y a moins d'apport de métal liquide venant compenser les pertes de chaleur par les parois de la lingotière et la surface du bain. Les cristaux basaltiques peuvent mieux se former. Il arrivera que les cristaux partis des deux faces opposées de la lingotière se rejoindront au centre du plateau, plus vite que ne l'auront fait les cristaux sous-jacents. Il restera donc du métal encore liquide sous ces cristaux basaltiques. Ils joueront le rôle de verrou et empêcheront, en conséquence, l'arrivée du métal liquide compensant le retrait de solidification du métal emprisonné. Dans ces conditions, la formation des retassures est due à l'absence de métal liquide propre à les « nourrir ».

b) *Cas du procédé dit de « coulée continue ».*

Il consiste à couler les métaux fondus dans des lingotières très courtes, refroidies latéralement par une circulation d'eau intense et fermées à leur partie inférieure, au début de la coulée, par un piston mobile permettant la descente continue du produit solide. La solidification s'effectue dans un anneau de lingotière de hauteur très faible. Le remplissage de la lingotière et la descente du métal sont simultanés. Au sortir de la lingotière, un refroidissement intense, donné par une nappe d'eau conique, absorbe rapidement les calories dégagées par la solidification.

Une billette ou un plateau d'alliage d'aluminium, coulés par ce procédé et coupés par un plan longitudinal médian, montrent que dans la majorité des cas, il y a peu de différence entre les zones périphériques et centrales. Le grain est de forme et de grosseur homogènes, car le refroidissement, très rapide, permet la solidification du métal avec surfusion, en créant un grand nombre de germes cristallins dont les dendrites se développent dans toutes les directions.

L'examen au microscope montre que l'aspect des grains est identique, à la grosseur près, à celui des cristaux obtenus par la méthode de surfusion avec un alliage (*fig. 14*).

Il peut cependant se faire que l'on obtienne des cristaux basaltiques très importants si certaines conditions de refroidissement et de vitesse de descente du produit sont réunies.

Si le refroidissement du métal liquide est moins intense et si la vitesse de descente devient égale à la vitesse de cristallisation des grains formés, le processus de croissance devient celui de la méthode de Bridgman [6]. Les cristaux formés posséderont une direction de croissance privilégiée et seront allongés suivant une direction perpendiculaire à la surface de solidification. La production d'une telle texture cristalline est néfaste lors du laminage à chaud ultérieur.

ÉTUDE MICROGRAPHIQUE DE LA STRUCTURE DES CRISTAUX UNIQUES

A. — EMPLOI DU POLISSAGE ÉLECTROLYTIQUE

Nous avons voulu étudier micrographiquement la structure des gros cristaux obtenus par les différentes méthodes précédentes et essayé de comparer les indications recueillies avec celles fournies par les rayons X.

Nous avons largement utilisé le polissage électrolytique de l'aluminium mis au point par JACQUET [14]. Ce procédé de préparation des surfaces métalliques en vue de leur examen au microscope est d'autant plus nécessaire que les cristaux à étudier sont plus grands. En effet, J. BÉNARD, P. LACOMBE et G. CHAUDRON [15] ont montré, à l'aide des rayons X en retour, qu'un simple polissage d'une surface monocristalline, au moyen d'alumine très fine, suffisait à perturber gravement l'arrangement cristallographique des atomes sur une profondeur de quelques microns. On ne peut donc songer à polir mécaniquement, en vue de l'examen microscopique, un métal aussi ductile que l'aluminium raffiné. Le polissage électrolytique, par contre, permet d'observer une section métallique représentant réellement l'état cristallin du métal et de faire des observations non entachées d'erreurs par la couche écrouie due au polissage.

B. — RÉACTIFS MICROGRAPHIQUES

Une surface d'aluminium raffiné, polie électrolytiquement et examinée au microscope, montre peu de détails. Il est même très difficile de mettre au point correctement, car la surface est si bien polie que l'on ne voit aucun défaut ou hétérogénéité qui permette de la situer exactement. Dans quelques cas, tels que ceux donnés par polissage prolongé, il est, par contre, possible de mettre les joints de grains en évidence.

Il faut donc, pour révéler la structure d'une telle surface, attaquer le métal par des réactifs convenables. On sait, après PORTEVIN [16], que les réactifs micrographiques usuels peuvent mettre en évidence la structure cristalline d'une surface polie, par quatre processus principaux :

1° *par production d'un film superficiel* : dont la coloration est en relation d'épitaxie avec le métal. Ainsi, JACQUET [17] forme sur le cuivre, à l'aide d'un réactif au sulfure

d'ammonium, une couche assez fine de sulfure de cuivre pour posséder des couleurs de lames minces, variables d'un grain à un autre;

2° *par dissolution préférentielle des grains* : la vitesse de dissolution des grains dans les réactifs est fonction de leur orientation cristalline, de sorte que les contours des cristaux apparaissent, par différence de niveau, entre grains adjacents;

3° *par attaque intergranulaire* : seuls, les joints de grains s'attaquent. Un exemple est l'attaque de joints de ferrite par le mélange acide nitrique-alcool, et celle de l'aluminium par l'acide chlorhydrique;

4° *par figures de corrosion* : certains réactifs attaquent localement la surface métallique en donnant des piqûres dont la forme géométrique est liée à la symétrie cristalline de la face attaquée.

Ces figures de corrosion géométriques sont à l'origine même de l'attaque macrographique des métaux et alliages. Elle permet de déceler leur granulation par des différences d'éclat dues à la réflexion de la lumière sur les facettes de ces figures de corrosion.

Agissent ainsi les réactifs acides (mélange d'eau et acides phosphorique, fluorhydrique, nitrique) sur les alliages d'aluminium riches en cuivre. On peut aussi citer l'attaque, signalée par JACQUET, de l'aluminium, par gravage dans un bain de polissage électrolytique, lorsque la différence de potentiel appliquée entre l'échantillon à polir et la cathode est insuffisante pour provoquer la formation du film visqueux et dense, responsable de l'action de polissage.

C. — NÉCESSITÉ DE NOUVEAUX RÉACTIFS POUR L'ALUMINIUM RAFFINÉ

La grande pureté de l'aluminium raffiné explique que les réactifs micrographiques utilisés pour l'aluminium ordinaire (de pureté 99,5 à 99,7) ne puissent s'appliquer à ce métal. Nous avons donc été conduit à mettre au point deux nouveaux réactifs. L'un consiste à former une pellicule mince d'oxyde à la surface du métal. L'autre est un réactif composé d'eau régale fluorée concentrée. Il permet de montrer et de calculer l'orientation cristallographique des grains par formation de figures de corrosion. De même, il permet la différenciation des contours entre grains d'orientations diverses. Il révélera aussi certaines irrégularités de la structure métallique.

1° Formation d'une couche mince d'alumine par oxydation électrolytique.

a) Mode opératoire.

L'échantillon, poli électrolytiquement, sert d'anode dans une cellule électrolytique dont l'électrolyte est un mélange de 10 cm³ d'acide sulfurique à 66° B, dans 90 cm³ d'eau, et la cathode une feuille de plomb.

La densité de courant anodique est de 2,5 A par dm², la différence de potentiel de 20 V et la température de l'électrolyte de 15 à 18°. La durée d'électrolyse est de l'ordre de 30 à 60 sec suivant la structure à mettre en évidence.

b) *Résultats.*

Dans ces conditions, il se forme à la surface de l'échantillon poli électrolytiquement une couche très mince d'alumine, croissant avec épitaxie aux dépens du métal sous-jacent. Cette couche d'alumine possède les couleurs des lames minces. Chaque cristal métallique sera recouvert d'une couleur uniforme, variable d'un grain à un autre suivant les différences d'orientation cristallographique qui existent entre eux (*fig. 18*).

Nous avons montré que la différence des teintes observées provient de la variation de l'indice de réfraction de la couche d'alumine liée à la structure et non à des différences d'épaisseur. En effet, une couche épaisse (10 à 20 μ) produite par une électrolyse plus longue et observée entre nicols croisés montre des différences d'illumination suivant les grains. D'autre part, une coupe de cette couche d'oxyde montre que son épaisseur est constante sur tous les grains (*fig. 19*).

Il est possible de redissoudre la couche d'alumine par immersion dans une solution bouillante phospho-chromique (320 cm³ de PO⁴H³, de densité 1,7, 160 gr de CrO³, H²O q.s.p. 1 000 cm³) qui n'attaque pas le métal sous-jacent. On peut donc étudier la surface métallique sans nouveau polissage.

c) *Variation des résultats suivant les conditions de l'électrolyse.*

L'obtention des couches minces d'oxyde nécessite de respecter les conditions données du mode opératoire. Des variations de l'un des facteurs : densité de courant, concentration de l'électrolyte, température ou durée de l'électrolyse, donnent des résultats micrographiques beaucoup moins nets.

TEMPÉRATURE ET CONCENTRATION DE L'ÉLECTROLYTE. — La température et la concentration de l'électrolyte doivent varier dans des limites assez restreintes. Si la température dépasse 20° C et la concentration de l'électrolyte 20 %, les teintes d'interférence obtenues sont moins contrastées. Elles sont délavées et varient peu autour du rouge violet ou du vert pâle, correspondant à des teintes d'ordres supérieurs.

DENSITÉ DE COURANT ANODIQUE. — Avec la durée de l'électrolyse, la densité de courant anodique est le facteur le plus important à maintenir dans des limites étroites.

Une densité de courant anodique inférieure à 2,5 A/dm² ne provoque pas la formation de couleurs franches. Les teintes sont délavées et peu différentes d'un grain à un autre. Au contraire, une densité de courant anodique supérieure à 2,5 A/dm² provoque bien la formation de couleurs vives et contrastées, mais l'échantillon ne s'oxyde pas uniformément sur toute sa surface. Plus la densité de courant anodique croît, plus l'oxydation se localise en un endroit bien déterminé, par exemple en un point de la ligne d'eau pour une électrode demi-immergée. Ce point s'oxyde très vite et il semble que la densité de courant y soit très élevée. Autour de ce point, la densité de courant décroît. L'aspect obtenu dans ces conditions montre, à partir du point de départ de l'oxydation, une succession de bandes colorées, larges d'environ 1 mm, formées par la succession des teintes d'interférence des différents ordres. Elles dessinent réellement des lignes d'égale densité de courant sans rapport avec la structure micrographique du métal.

Il convient aussi de signaler qu'aux fortes densités de courant anodiques, les surfaces des grains d'orientation cristalline voisine du plan (111) s'oxydent très vite.

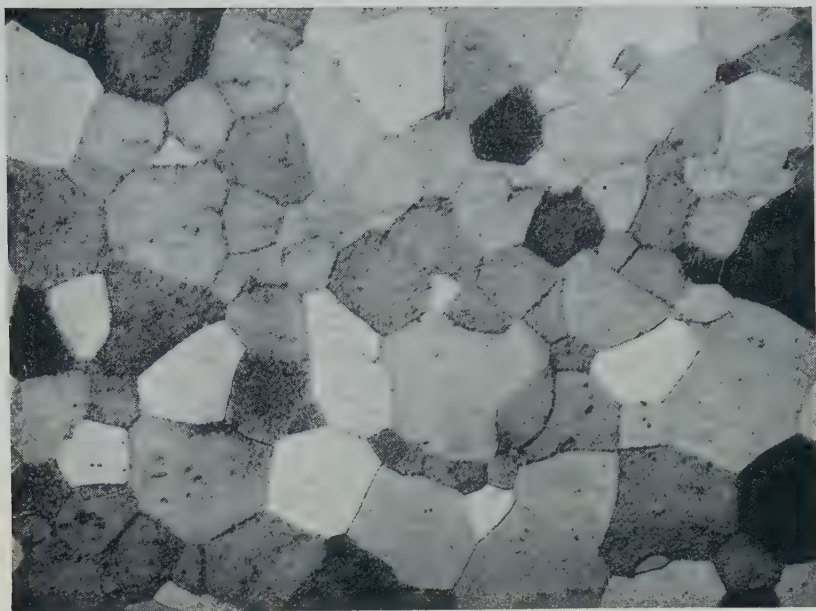


Fig. 18. $\times 150$

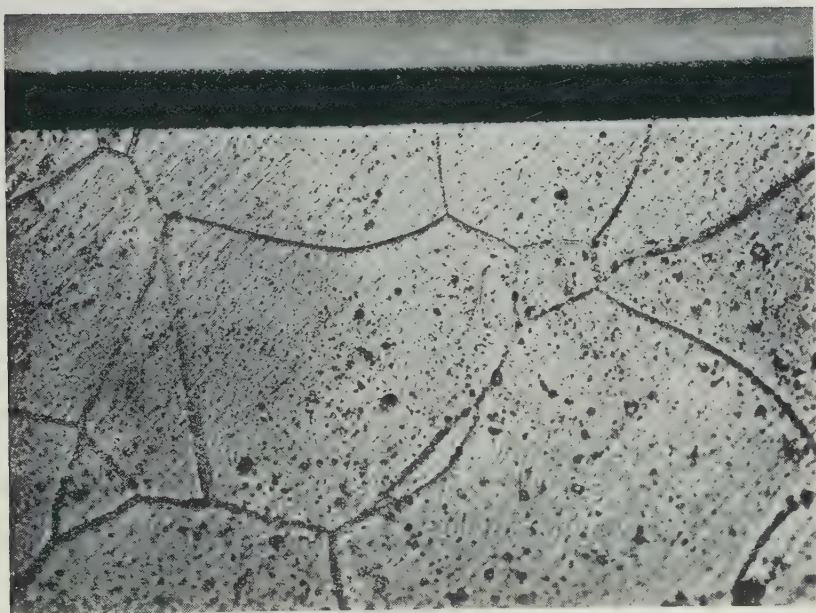


Fig. 19. $\times 750$

Leur teinte va du bleu de prusse au marron foncé, alors que les autres grains sont très peu oxydés. Si la densité de courant croît au delà de 4 A/dm^2 , l'oxydation de l'échantillon devient impossible. La différence de potentiel appliquée à la cellule électrolytique dépasse 22 V. Comme elle est due uniquement à la forte polarisation anodique créée par la présence de la couche d'alumine, le champ électrique est très élevé à l'intérieur de cette couche. Il pourra même atteindre une valeur égale à celle de sa tension de claquage. A ce moment, toute l'intensité de courant sera concentrée au point de claquage, provoquant ainsi la dissolution très rapide de l'échantillon.

d) *Oxydation anodique légère d'une surface polie mécaniquement.*

Comme le polissage mécanique d'une surface métallique provoque la formation d'une couche écrouie et d'orientation cristallographique différente de celle du métal sous-jacent, la formation d'une couche mince d'oxyde n'y donne aucun résultat utilisable pour la micrographie. Les teintes d'interférence dues à l'oxyde sont uniformes sur toute la surface du métal par suite de la présence du derme écroui.

2° **Réactif à l'eau régale concentrée fluorée donnant des figures de corrosion.**

Les réactifs micrographiques usuels et l'oxydation anodique légère ne font que différencier qualitativement les grains, soit par coloration, soit par la mise en évidence de leurs joints. Il nous a paru intéressant de rechercher un réactif permettant d'avoir une appréciation quantitative de l'orientation des grains. Les figures de corrosion formées par certains réactifs à la surface des métaux et des minéraux permettent de résoudre ce problème.

La formation des figures de corrosion est due à l'anisotropie de la vitesse de dissolution du métal par certains réactifs. Certains plans réticulaires sont ainsi mis en évidence. L'emploi de ces réactifs était déjà utilisé depuis longtemps, d'une manière qualitative, pour la macrographie des métaux. On pouvait espérer faire une attaque assez ménagée pour que chaque figure de corrosion fût bien isolée, révélant ainsi l'orientation cristalline de la face attaquée.

L'emploi de l'eau régale a déjà été cité par de nombreux auteurs. Mais leurs formules donnent lieu à des figures de corrosion très petites et très nombreuses qui s'enchevêtrent plus ou moins. Nous avons cherché, au contraire, à obtenir des figures de corrosion isolées dont la perfection des formes permette une détermination rigoureuse de leur orientation. Nous avons mis au point la formule suivante qui répond à ces conditions [18] :

RÉACTIF MICROGRAPHIQUE POUR FIGURES DE CORROSION

a) *Composition.*

Acide nitrique	(dens. 1,38) — 47 %	} en volumes
Acide chlorhydrique	(dens. 1,19) — 50 %	
Acide fluorhydrique	(dens. 1,14) — 3 %	

b) *Mode opératoire.*

L'attaque nécessite un polissage électrolytique dans un bain ne modifiant pas la structure physico-chimique du métal. Comme MORIZE, LACOMBE et CHAUDRON l'ont indiqué [19], seul le bain de Jacquet convient.

La température à laquelle se fait l'attaque ne doit pas dépasser 20° C. La durée de l'attaque est variable : elle est comprise entre 20 à 40 sec, suivant les échantillons. On interrompt l'attaque quand la surface polie se macrographie légèrement.

L'échantillon est agité doucement, au cours de l'immersion, pour renouveler le liquide en contact avec lui et éviter un échauffement local exagéré.

c) *Influence des variations des conditions d'attaque.*

L'aspect des figures de corrosion sur un grain dépend de trois facteurs qui sont, pour un temps donné d'attaque :

- le nombre de points d'attaque par unité de surface attaquée;
- la vitesse de croissance de la figure de corrosion à partir de son point d'attaque;
- la nature du réactif.

Les différentes consignes du mode opératoire entraîneront, par leur variation, celle de l'aspect de l'ensemble des figures de corrosion sur le métal.

La composition du bain n'est pas critique. Elle permet d'assez larges variations autour de la composition moyenne en donnant toujours des résultats satisfaisants. On devra cependant se garder d'un excès fluorhydrique qui favorise la formation de très nombreux points d'attaque, de telle manière qu'après un instant très court les figures de corrosion se rejoignent en rendant leur observation isolée impossible. Un excès d'acide chlorhydrique favorise la formation de figures de corrosion ayant la forme de quadrilatères irréguliers, trop peu différenciés pour que leur examen soit profitable. L'eau est proscrite de la composition du bain. Sa présence rend la formation des figures de corrosion irrégulière. De plus, comme l'acide fluorhydrique, elle multiplie leur nombre.

Une température élevée du réactif provoque aussi la formation d'un grand nombre de points d'attaque dont la croissance, très rapide, ne permet plus de les séparer au microscope. L'échauffement du réactif peut être dû à l'attaque simultanée de plusieurs échantillons dans un petit volume de réactif. Dans ce cas, on observe, au contraire, une attaque très rapide mais plus uniforme, conduisant à un brillantage de la surface.

En résumé, la durée de l'attaque doit être limitée de telle manière que les figures de corrosion ne soient pas trop nombreuses.

Comme nous l'avons déjà dit, une légère agitation de l'échantillon est favorable. Elle évite l'échauffement du réactif. Mais elle ne doit pas être trop vive car, en ce cas, les figures de corrosion se développent très lentement et sont très nombreuses. Une attaque avec forte agitation se rapproche donc de l'attaque par un réactif micrographique ordinaire dépolissant plus ou moins la surface des grains et conduisant à une attaque préférentielle des contours.

Enfin, comme pour l'attaque micrographique par oxydation anodique, la surface de l'échantillon doit être parfaitement polie électrolytiquement. Toute piqure ou un gravage dû à un polissage à trop haute température constituent autant d'amorces à la formation de figures de corrosion. Il est évident qu'un polissage mécanique ne peut donc convenir.

d) *Détermination de l'orientation cristalline des cristaux uniques.*

Pour pouvoir employer les figures de corrosion à la détermination des orientations cristallines, il est nécessaire de connaître suivant quels plans cristallographiques se développent leurs facettes. En effet, suivant les conditions de l'attaque et surtout suivant la composition des réactifs, les figures de corrosion peuvent affecter une forme différente tout en ayant une symétrie commune. Ainsi, MAHL et STRANSKI [20] ont montré, au cours d'une étude au microscope électronique, que l'acide chlorhydrique en solution aqueuse ou alcoolique ou un mélange d'HCl et HF donnent des figures de corrosion sur l'aluminium dont les facettes sont parallèles aux faces (100) du cube. Au contraire, l'acide chlorhydrique gazeux développe des facettes de corrosion parallèles aux plans octaédriques (111). Nous avons nous-même observé un cas semblable lors de l'attaque de cristaux uniques de cuivre par une solution de persulfate d'ammonium chaude à 10 %. Une surface cristalline parallèle à un plan (100) donne des figures de corrosion carrées mais d'apparence octaédrique (*fig. 20*). On aurait pu penser que les faces de cette pyramide octaédrique étaient parallèles aux plans (111). L'indétermination peut être soulevée soit par rayons X, soit au microscope. Les rayons X montrent que les côtés des figures sont parallèles aux directions [100]. De même, en tractionnant le cristal, on voit apparaître des lignes de glissement parallèles aux arêtes de la pyramide. On en conclut donc que les facettes des figures de corrosion sont parallèles aux plans (110) (*fig. 21*).

De même, par rayons X, nous avons vérifié que les facettes de figures de corrosion obtenues sur l'aluminium par l'eau régale fluorée étaient parallèles aux plans (100). Ainsi, un cristal dont la surface contient le plan du cube (100) donne des figures de corrosion rigoureusement carrées dont le fond est parallèle à la surface du métal. Un cristal de surface parallèle à un plan octaédrique (111) donne des figures de corrosion triangulaires équilatérales. Un cristal parallèle à une face (110) donne une figure de corrosion, de forme rectangulaire, dont le fond comporte une arête à égale distance des deux bords du rectangle. Il est nécessaire, lors de la détermination rapide des orientations des cristaux, d'observer à la fois le contour apparent de la figure de corrosion et la disposition des lignes d'intersection des facettes de corrosion à l'intérieur de la figure. Ainsi, il est possible d'obtenir des figures de corrosion rectangulaires qui ne sont pas dues à une orientation 110, dans le cas où l'orientation de la surface est très proche de (100). Dans ce cas, la ligne d'intersection des facettes (100) n'est plus à égale distance des bords de la figure de corrosion (*fig. 22*).

Il faut remarquer que la forme des figures de corrosion est beaucoup plus sensible à une légère modification de l'orientation cristalline que les figures de percussion observées par OSMOND [21]. Cette sensibilité est telle qu'elle nécessite que la surface cristalline à attaquer soit rigoureusement plane. Sinon, on peut observer, à la surface d'un même cristal, des figures de corrosion de forme très différente. Ainsi, la *figure 23*

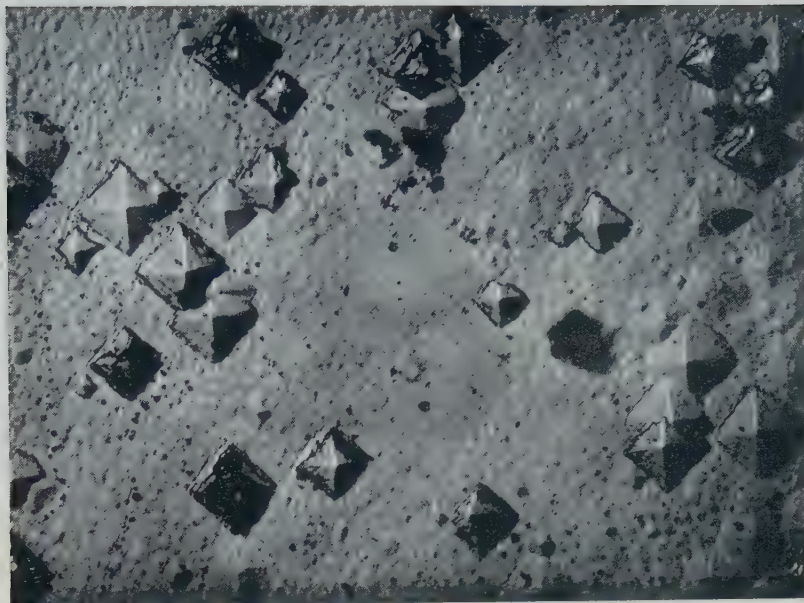


Fig. 20. $\times 500$

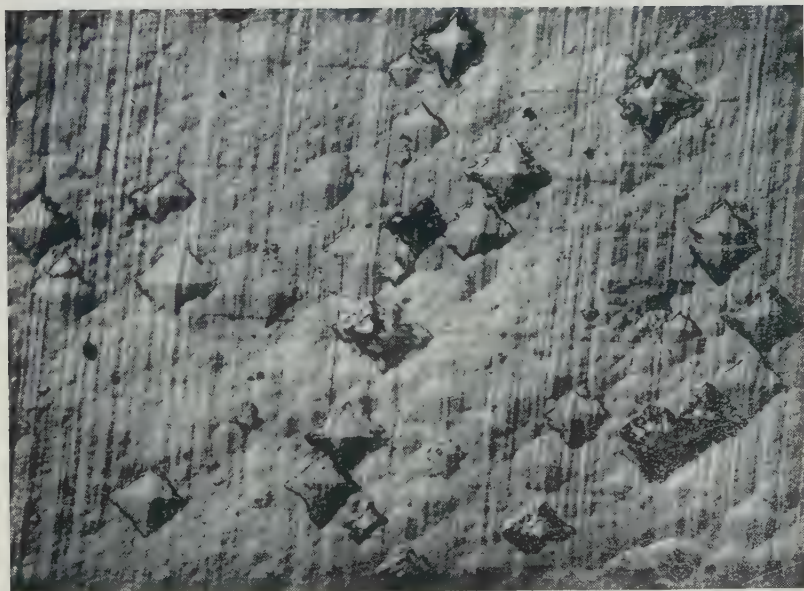


Fig. 21. $\times 500$



Fig. 22. $\times 500$



Fig. 23. $\times 500$

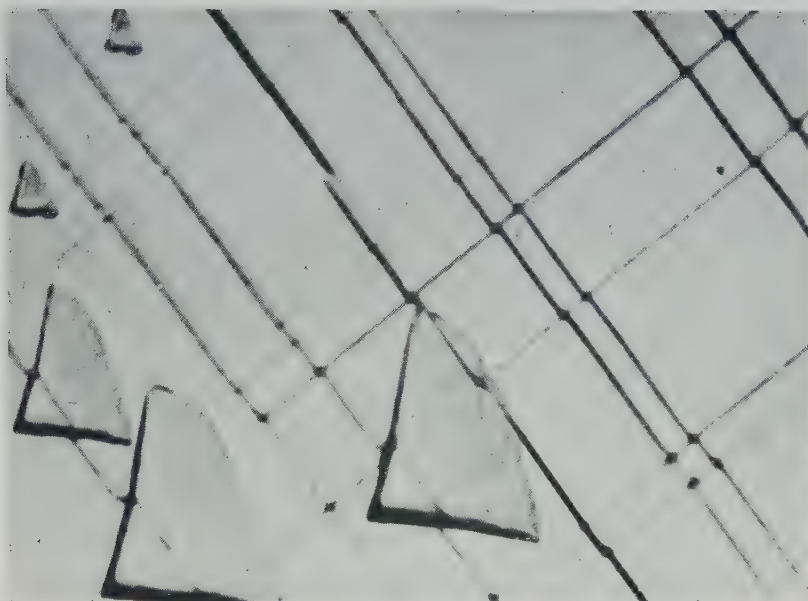


Fig. 24. $\times 500$

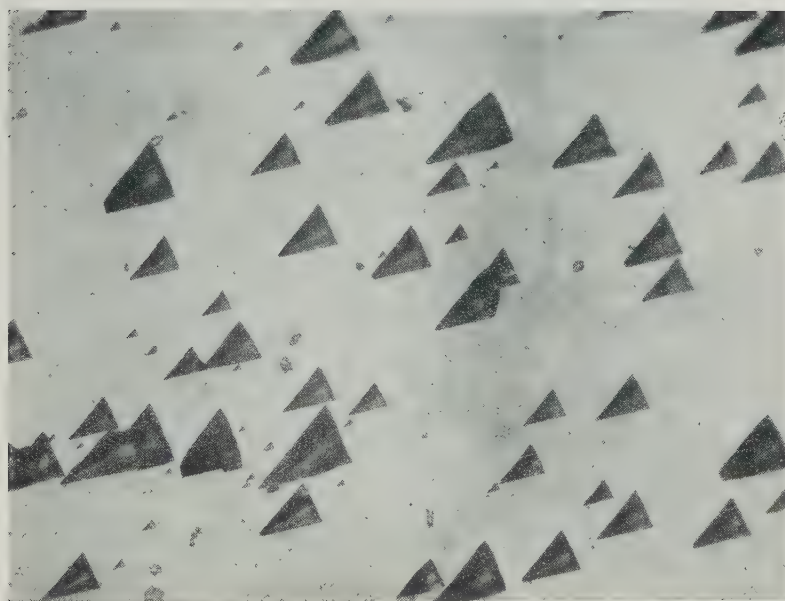


Fig. 25 (a). $\times 300$

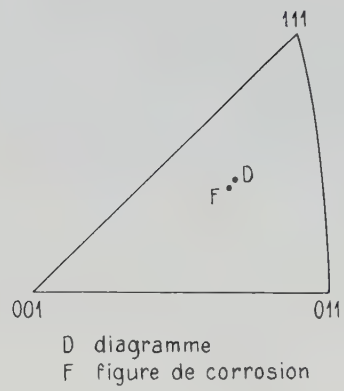


Fig. 25 (b)



Fig. 26

montre des figures de corrosion en tête bêche dues à une ondulation locale de la surface. De même, la *figure 24* montre une face peu différente de (100), mais où les figures de corrosion sont des triangles presque rectangles.

Une fois les figures bien formées, il reste à utiliser leurs formes géométriques pour mesurer l'orientation cristalline de la face. BARRETT [22] avait imaginé de monter l'échantillon attaqué sur un goniomètre pour mesurer les positions des faisceaux lumineux réfléchis d'un rayon incident par les différentes facettes de corrosion (1, 2 ou 3, suivant les faces cristallines). Il nous a semblé plus simple de mesurer les angles des figures de corrosion à l'aide d'un microscope métallographique à platine tournante graduée en degrés. On reporte ensuite ces angles sur les diamètres d'une projection stéréographique. Ces valeurs mesurent les angles des traces des plans (100) sur la face considérée. A l'aide d'une projection standard des pôles (100) et par tâtonnement, on arrive à trouver l'angle dont il faut faire tourner cette projection pour placer ces pôles (100) sur les normales aux plans (100) des figures de corrosion. On a ainsi la position du pôle de l'échantillon par rapport à une projection stéréographique standard.

La *figure 25 a* représente des figures de corrosion dont les angles ont été mesurés. La projection stéréographique de la *figure 25 b* montre les pôles des plans (100) obtenus à l'aide de cette méthode et à l'aide d'un diagramme de Laue en retour (*fig. 26*). Les deux déterminations concordent à 2 ou 3° près.

Les conditions de formation des figures de corrosion étant précisées, nous montrerons maintenant les applications que l'on peut en tirer. En effet, l'intérêt de ces nouvelles méthodes d'attaque ne se limite pas à la seule détermination des orientations cristallines. Nous étudierons successivement les applications suivantes de ces méthodes micrographiques :

- discrimination entre cristaux de solidification et cristaux de recristallisation;
- l'étude d'une nouvelle imperfection de structure des cristaux;
- étude de l'écrouissage des cristaux;
- étude de la recristallisation suivant l'écrouissage.

D. — MISE EN ÉVIDENCE DES IMPERFECTIONS DE STRUCTURE DANS LES GROS CRISTAUX AU MOYEN DES DEUX RÉACTIFS DÉCRITS

1° Imperfections de structure dues aux impuretés dans des gros cristaux produits par solidification avec surfusion.

Nous avons déjà vu que, dans ces gros cristaux, les impuretés se rassemblent aux joints interdendritiques. Effectivement, un échantillon poli électrolytiquement montre des impuretés, même dans l'aluminium 99,98, rassemblées entre les dendrites, sous forme de petits globules microscopiques.

Les deux réactifs que nous avons étudiés montrent, de plus, que la formation de ces amas résulte de la saturation progressive en impuretés de la phase liquide au cours de la solidification. Une oxydation anodique légère permet de retrouver, par des

différences de coloration, la structure dendritique sur une section d'un monocristal. De même, l'attaque de cet échantillon par le réactif aux trois acides montre que les figures de corrosion se concentrent au voisinage des joints interdendritiques. Cela prouve que la formation des figures de corrosion est très sensible à l'existence d'impuretés, même en solution solide.

2° Imperfections de structure des cristaux formés par recristallisation.

a) *Description.*

La formation de figures de corrosion sur un monocristal produit par écrouissage critique et poli électrolytiquement fait apparaître, en dehors de figures disposées absolument au hasard, un réseau d'alignements de figures de corrosion [23]. Ces alignements dessinent des mailles de grandeur variable suivant les régions du monocristal et suivant les grains. On peut ainsi facilement se rendre compte que ces alignements de figures de corrosion ne sont pas dus à des défauts superficiels du cristal, car l'autre face de la plaquette cristalline montre le même aspect, à un léger décalage près (*fig. 27 a* et *27 b*). Il semble donc bien que ces alignements soient la trace, sur la surface de l'échantillon, de discontinuités existant dans toute l'épaisseur du cristal. Le léger décalage entre les dessins des deux faces de l'échantillon est provoqué par la non-perpendicularité de ces discontinuités au plan de l'échantillon. Cette sous-structure des cristaux n'est pas toujours observée. Les raisons d'apparition de ce phénomène n'ont pu être déterminées avec précision.

L'aspect plus ou moins polyédrique du réseau d'alignements pourrait faire penser à la persistance d'une structure antérieure à grains fins. Il n'en est rien pour les raisons suivantes :

— l'examen de plusieurs gros cristaux voisins sur un même échantillon montre que les alignements s'arrêtent brutalement aux contours des cristaux sans les traverser. Il s'agit donc bien d'une propriété inhérente au cristal actuel (*fig. 28*);

— un chauffage ultérieur des cristaux présentant ces alignements provoque un déplacement important de ceux-ci, comme si le cristal subissait une réorganisation de structure (*fig. 29 a*). La position de ces nouveaux alignements est mise en évidence par le fait que la couche d'oxyde formée à chaud sur le métal poli électrolytiquement semble présenter des discontinuités (*fig. 29 b*). L'aspect général opalescent de la surface est dû à de très petites figures de corrosion microscopiques observables seulement à fort grossissement (*fig. 30*). On distingue, en outre, des zones où ces petites figures de corrosion sont beaucoup moins fréquentes : ces zones dessinent des alignements semblables à ceux obtenus par l'attaque à l'eau régale fluorée. Le microscope montre en plus, à l'aplomb de ces zones, des dénivellations de la surface analogues à celles observées au cours du déplacement d'un vrai contour de grain (*fig. 31 a* et *31 b*).

Un nouveau polissage électrolytique de cette surface oxydée et une attaque ultérieure à l'eau régale fluorée montrent qu'il y a concordance de position entre les alignements de figure de corrosion et ceux obtenus par oxydation à chaud. Ces deux genres d'alignements sont donc la manifestation superficielle d'un même phénomène existant dans toute la masse du cristal.

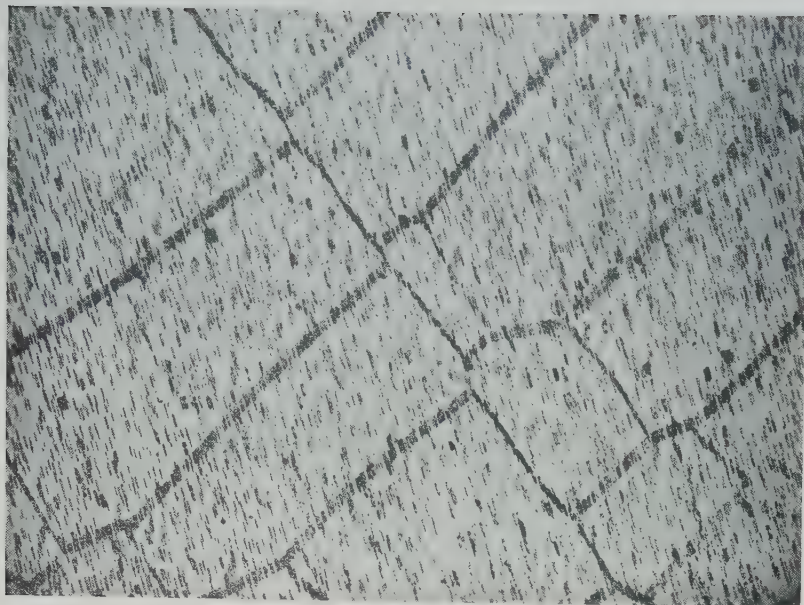


Fig. 27 (a). $\times 100$

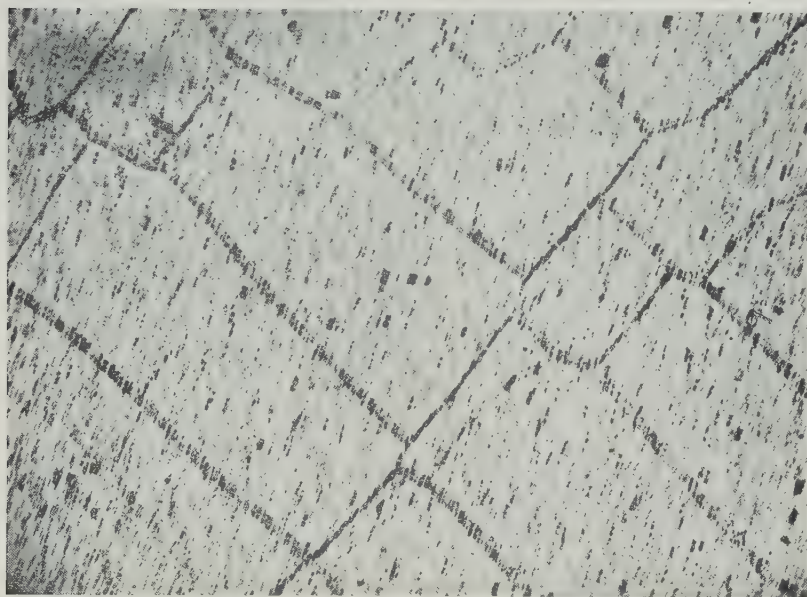


Fig. 27 (b). $\times 100$



Fig. 28. $\times 300$



Fig. 29 (a). $\times 2$

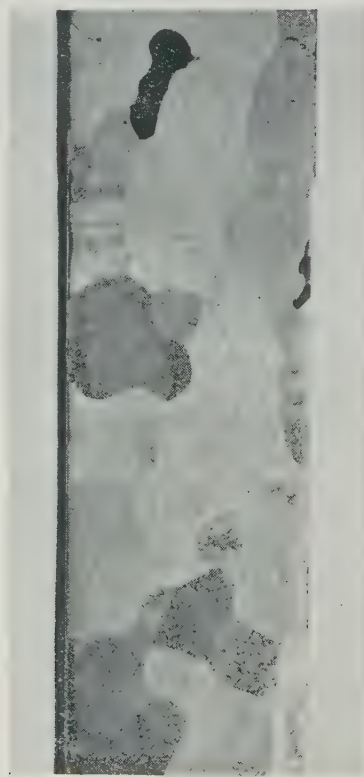


Fig. 29 (b). $\times 2$



Fig. 30. $\times 220$

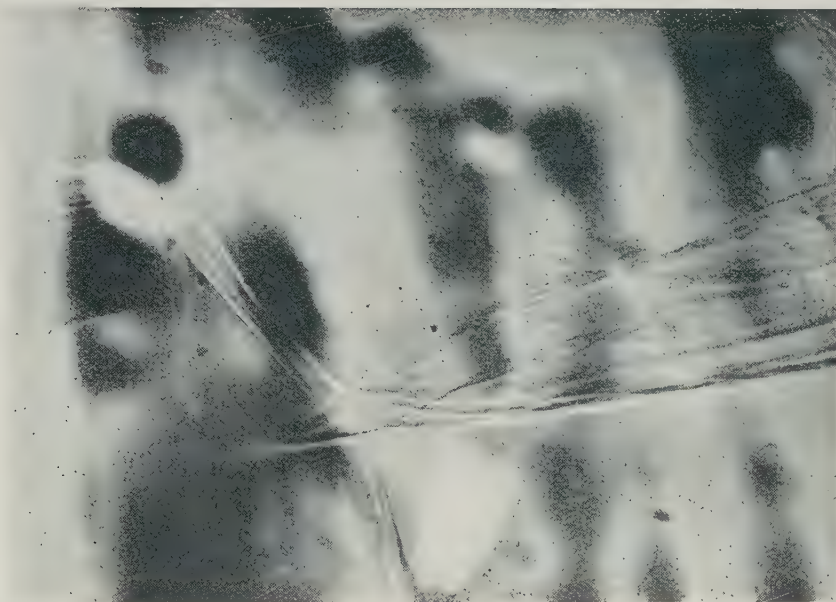


Fig. 31 (a). $\times 350$

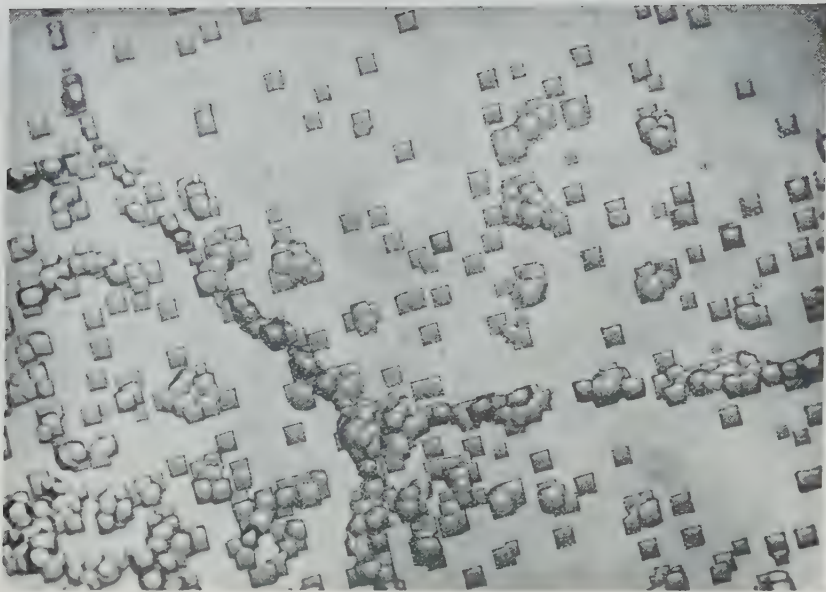


Fig. 31 (b), $\times 350$

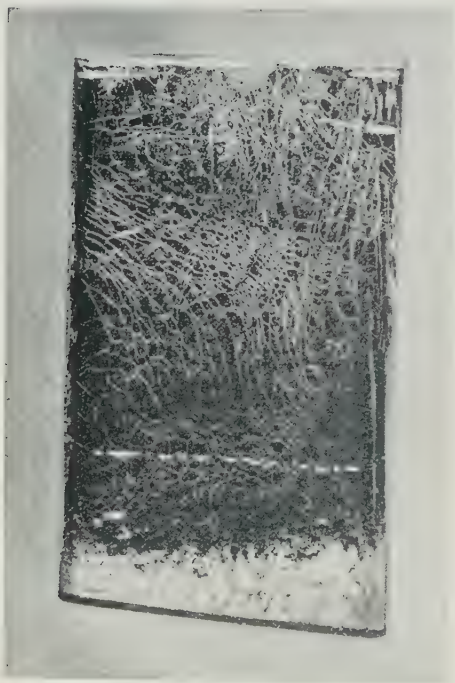


Fig. 32 (a), $\times 1$

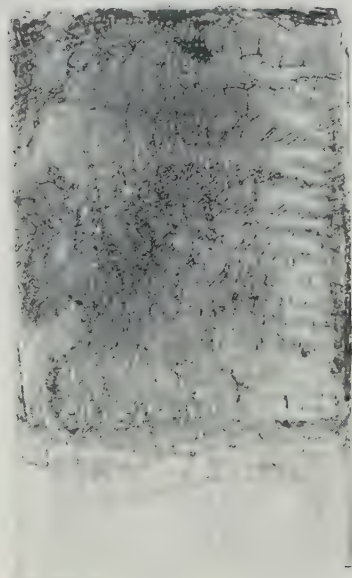


Fig. 32 (b), $\times 1$

L'attaque de cristaux uniques obtenus par solidification avec surfusion montre également la formation d'alignements de figures de corrosion, si ces cristaux ont subi, après solidification, un réchauffage à 600°. Le phénomène n'apparaît pas sur les cristaux bruts de solidification, ce qui montre bien que ce réseau d'alignements n'est pas en relation avec leur structure dendritique. Le fait qu'il est nécessaire de réchauffer le cristal à une température élevée indique plutôt que le réseau de figures de corrosion correspond à une réorganisation de structure du cristal (*fig. 32 a*).

On retrouve, pour ces cristaux de solidification lente, au cours de leur réchauffage à 600° dans l'air, la formation de très petites figures de corrosion. On distingue, en outre, des zones où celles-ci sont beaucoup moins nombreuses, dessinant ainsi des alignements (*fig. 32 b*) dont la position est identique à celle obtenue par une attaque ultérieure à l'eau régale fluorée.

b) *Interprétation de ces alignements.*

Tous les faits précédents nous ont conduits à conclure que les alignements définissaient les limites de petits blocs d'orientation très légèrement différente dont l'assemblage forme le gros cristal lui-même. Nous avons pu, dans certains cas particuliers, montrer par diagrammes de rayons X en retour des différences d'orientation de plusieurs minutes en différents points d'un même cristal.

E. — ÉTUDE DE L'ÉCROUISSAGE DES GROS CRISTAUX

Les figures de corrosion dont la forme est si sensible à l'orientation doivent également pouvoir servir à l'étude de la déformation mécanique d'un cristal. Pour préciser ce point, nous avons laminé une tôle composée de plusieurs gros cristaux formés par écouissage critique afin de discriminer, entre la déformation propre de chaque cristal et celle due à l'interaction, des cristaux voisins d'orientation différente. L'écrouissage global était donné par un laminage dans une seule direction. Nous avons observé, par l'emploi conjoint des deux méthodes micrographiques, les faits suivants :

1° **Anisotropie de la déformation.**

On observe que les cristaux s'allongent dans le sens du laminage et que l'aspect de leurs contours devient très différent. Certains restent à peu près rectilignes alors que d'autres sont plus ou moins brisés par suite d'une interaction entre cristaux voisins (*fig. 33*).

L'anisotropie de la déformation est mise en évidence par deux faits. D'une part, l'attaque anodique provoque, sur certains cristaux, une structure de lignes discontinues d'un parallélisme approché à l'intérieur d'un même grain mais de direction différente sur d'autres cristaux (*fig. 34*). Cette structure lignée semble être en relation directe avec l'écrouissage car elle apparaît d'autant plus nettement que l'écrouissage est plus élevé. De plus, elle n'apparaît pas avec la même intensité sur toute la surface d'un même cristal. Elle est, en général, plus nette au voisinage immédiat des contours où il y a concentration de l'écrouissage.

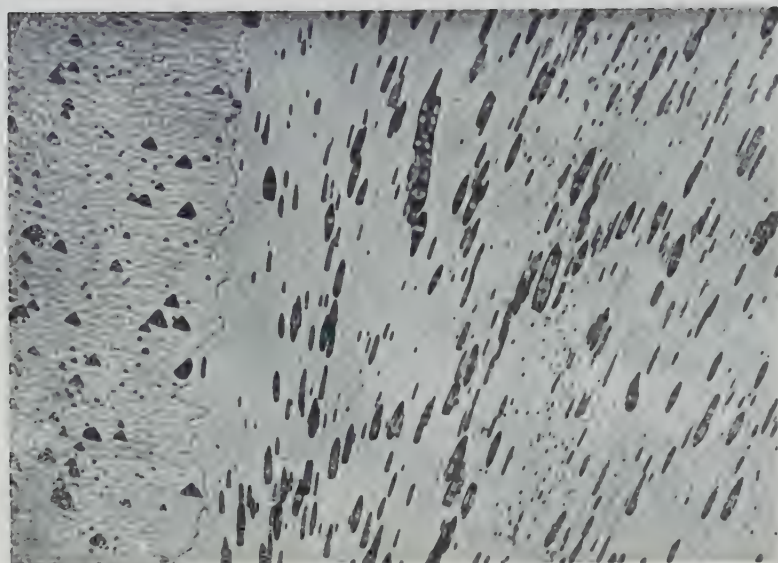


Fig. 33. 300

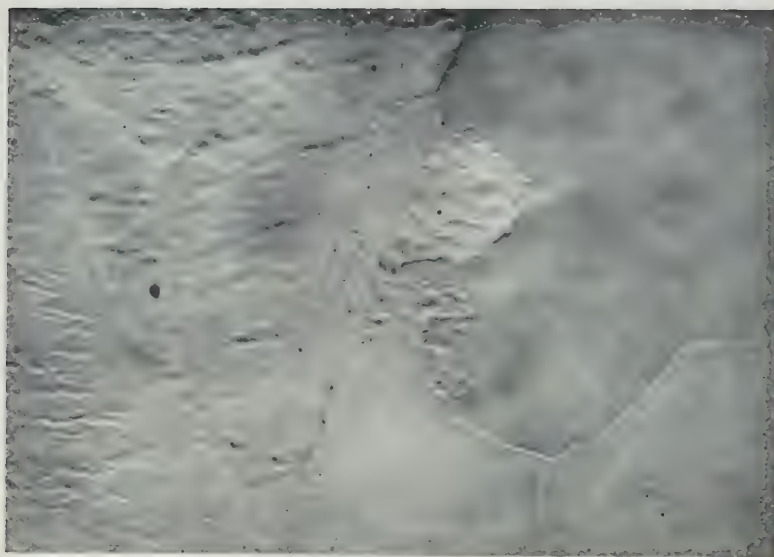


Fig. 34. 750

2° Persistance de la forme géométrique des figures de corrosion au cours de l'écroutissage.

Il est remarquable de noter que les figures de corrosion conservent des formes géométriques nettes et régulières ainsi qu'une orientation commune approchée à l'intérieur des limites d'un même cristal. Tout au plus peut-on observer une désorientation importante de ces figures par rapport à l'ensemble au voisinage immédiat des contours (*fig. 33*). Ceci confirme bien l'observation par oxydation anodique d'une concentration de l'écroutissage au voisinage des contours de grains.

De plus, ces faits montrent que la structure d'un cristal conserve une certaine individualité même pour des écroutissages assez élevés. Il est nécessaire d'augmenter fortement le taux d'écroutissage pour observer une modification progressive de la forme des figures de corrosion indiquant une rotation des plans cristallins du cristal. Il faut atteindre des écroutissages aussi élevés que 500 % pour que les figures de corrosion prennent des formes confuses.

F. — ÉTUDE DE LA RECRISTALLISATION

Nous avons pu mettre très nettement en évidence la formation des premiers germes cristallins au cours d'un recuit de trente minutes à 350°, après un écroutissage de 300 %. Nous avons observé de nombreux germes à l'aplomb de joints de grains, de préférence limitant des grains dont l'écroutissage a été très différent. La *figure 35* montre ainsi deux petits cristaux germés, juste à cheval sur une limite de grain. On peut facilement reconnaître ces germes par leur surface lisse et polie contrastant avec l'aspect raviné de la surface de l'ancien grain écrouti. Il est visible que par l'emploi simultané de l'oxydation anodique légère et des figures de corrosion, les images obtenues sont beaucoup plus contrastées que par un simple polissage électrolytique, comme on peut le voir sur les *figures 36 a* et *36 b*.

On peut ainsi observer la naissance de nombreux germes dans des régions strictement localisées de l'ancien cristal. Les figures de corrosion de forme et d'orientation identiques, ainsi que l'égalité de leur teinte d'oxydation, montrent que l'écroutissage d'un cristal peut donner naissance, dans certains cas, par recristallisation, à des germes d'orientation approximativement semblables (*fig. 37*).

D'une manière un peu différente, nous avons pu mettre en évidence l'influence d'un écroutissage local sur la recristallisation à 500° de l'aluminium raffiné. Nous chauffons à 500° un monocristal d'aluminium, puis nous le rayons avec une pointe. Nous le laissons refroidir lentement. Après polissage électrolytique et attaque aux trois acides, nous voyons que l'aluminium a recristallisé instantanément sous l'influence du corroyage (*fig. 38*). Le monocristal est traversé par un alignement de petits cristaux ayant pris naissance dans la région perturbée par l'écroutissage provoqué par la rayure superficielle.

Ces observations peuvent permettre de préciser les conditions de la recristallisation primaire et les relations d'orientation existant entre les germes et le cristal écrouti leur ayant donné naissance [24].



Fig. 35. 759

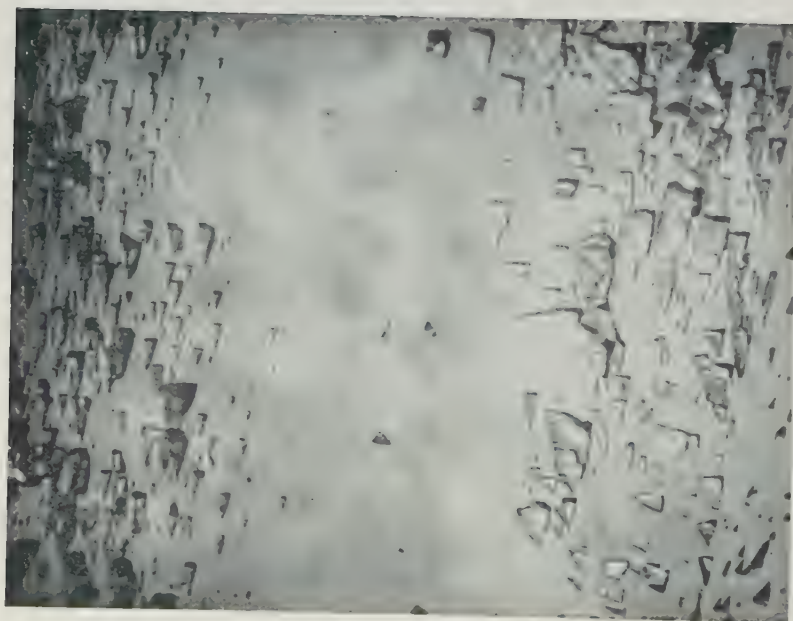


Fig. 36. 759



Fig. 36 (*b*). $\times 750$

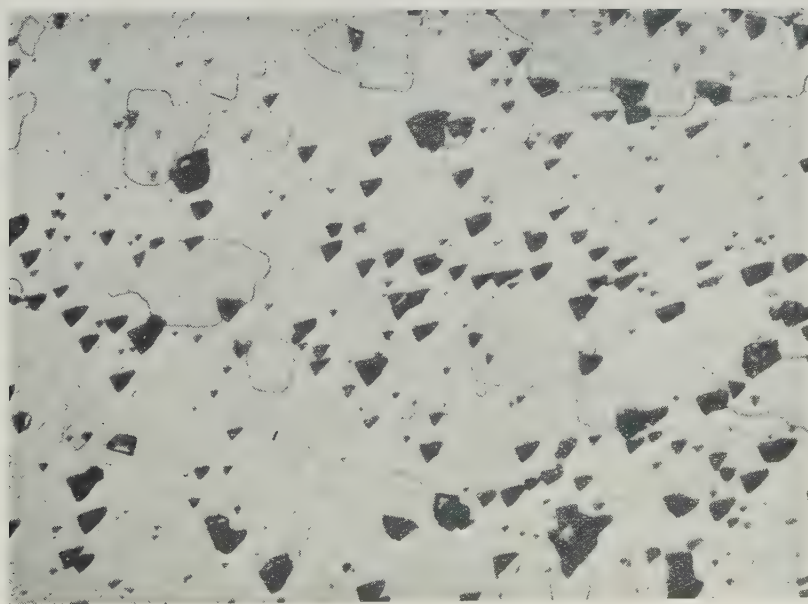


Fig. 37. $\times 750$



Fig. 38. $\times 200$

En conclusion, l'emploi de ces réactifs peut remplacer les rayons X dans le cas où la surface ou le volume des germes cristallins est trop faible pour permettre leur localisation facile devant le faisceau incident de rayons X et surtout pour donner lieu à des phénomènes de diffraction d'intensité suffisante. D'autre part, la présence dans le faisceau de rayons X de plusieurs cristaux de dimensions microscopiques d'orientation très peu différente peut donner lieu à un diagramme Laue multiple qui ne permette plus d'isoler les taches appartenant à un seul cristal. Dans ce cas, seules les figures de corrosion permettent, sans ambiguïté, de déceler l'orientation de chacun des individus cristallins.

ÉTUDE AUX RAYONS X DES CRISTAUX UNIQUES

L'étude micrographique précédente, malgré les perfectionnements apportés par l'emploi de réactifs spécifiques de l'orientation cristalline, ne permet pas, cependant, de résoudre tous les problèmes de structure propres aux cristaux uniques.

Nous avons donc été conduit simultanément à utiliser les rayons X. Cette étude avait pour but également de comparer les résultats obtenus par les deux méthodes afin de délimiter leur champ propre d'application.

Notre étude aux rayons X a porté sur trois points principaux :

A. — Détermination des orientations des cristaux;

B. — Comparaison des imperfections de structure possédées par les cristaux de différentes origines;

C. — Modification de structure des cristaux uniques par écrouissage.

A. — DÉTERMINATION DES ORIENTATIONS DES CRISTAUX

1^o Méthode de mesure.

Celle-ci peut s'effectuer par plusieurs méthodes, soit par transmission, soit par réflexion avec le cristal immobile ou mobile par rapport au faisceau incident (méthode du cristal tournant, de Weissenberg, etc.). Ces dernières sont justifiées dans le cas de cristaux de symétrie complexe ou inconnue. Il nous restait donc à choisir entre les deux méthodes par transmission ou par réflexion, avec l'orientation fixe du cristal par rapport au faisceau incident de rayons X.

Nous avons choisi la méthode de Laue par réflexion; elle consiste à recevoir sur un film plan les taches correspondant aux angles de diffraction voisins de 90°. Le film est donc disposé perpendiculairement au faisceau incident entre le cristal étudié et le tube de rayons X. Nous avons adopté un film circulaire centré sur le faisceau incident, de 11 cm de diamètre et placé à 3 cm du cristal. Cette dimension du film est nécessaire pour permettre une détermination suffisamment précise de l'orientation au cours du report de la position des taches sur le réseau stéréographique. Ceci est surtout vrai quand on cherche à déterminer l'orientation relative de deux cristaux, par exemple en position de mâcle.

La méthode par réflexion présente sur la méthode par transmission les avantages suivants :

a) elle permet de faire des déterminations d'orientation sur des cristaux d'épaisseur quelconque;

b) elle est plus sensible que la méthode par transmission aux désorientations cristallines. En contrepartie, la détermination précise de l'orientation nécessite que la structure superficielle du cristal soit aussi parfaite que possible;

c) l'ensemble des taches de Laue par réflexion reproduit le réseau réciproque du cristal avec une déformation d'autant plus faible qu'il s'agit de taches plus proches du centre du film. En effet, pour les grands angles de diffraction, les taches représentent, à peu de choses près, les traces sur le film des normales aux plans réticulaires.

Il en résulte que les taches correspondant à une même zone de plans réticulaires sont disposées soit sur des droites passant par le point d'impact de rayons X, dans le cas où l'axe de la zone est perpendiculaire au faisceau incident, soit sur des hyperboles, dans le cas où l'axe de zone a une orientation quelconque. De plus, les différentes zones viennent converger suivant des taches correspondant à des plans d'indices faibles (100), (110), (111), facilement reconnaissables par leur plus grande intensité. Il suffit donc d'indiquer deux de ces taches principales pour définir, sans ambiguïté, l'orientation du cristal. L'abaque de Greninger [25] permet, du reste, d'identifier rapidement les taches (100), (110) et (111) par mesure de leurs écarts angulaires.

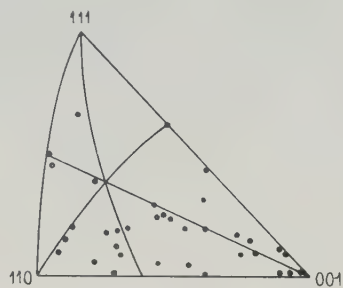


Fig. 39

2° Application aux gros cristaux.

La détermination systématique des orientations des cristaux avait pour but de rechercher s'il n'existait pas de relation entre l'orientation des cristaux obtenus et leur mode de formation.

Cette relation a déjà été signalée, par exemple, dans le cas de fils monocristallins d'aluminium obtenus par écrouissage critique [26]. Suivant la pureté du métal, on peut obtenir des cristaux d'orientation très voisins. Ceci peut être dû à la persistance de texture de déformation et au mode même de déformation.

Dans le cas de cristaux d'aluminium obtenus par solidification, on pouvait se demander si le mode de croissance soit par surfusion, soit par solidification lente, à partir d'un échantillon en contact sur une seule de ses faces avec la sole, ne donnerait pas lieu à des orientations privilégiées.

Sur le diagramme stéréographique de la figure 39 ont été reportés les pôles des surfaces de trente-sept cristaux de surfusion. Il n'apparaît pas de groupement d'orientation privilégiée. Cependant, on peut observer une certaine accumulation autour de lignes zonales d'axe de zone (112), (111) et (210). Seules, les orientations proches de (111) sont exceptionnelles. Un seul cristal possédait exactement l'orientation (111).

En conclusion, cette méthode de préparation par surfusion est d'un emploi général permettant l'obtention de cristaux d'orientation quelconque.

13. — COMPARAISON DES IMPERFECTIONS DE STRUCTURE DES CRISTAUX EN FONCTION DE LEUR MODE DE FORMATION

1^o Méthodes de mesure des désorientations.

Outre la comparaison des différents modes de formation des cristaux, cette étude avait pour but de confirmer l'hypothèse suggérée par l'examen micrographique d'une subdivision de certains cristaux en petits blocs cristallins très légèrement désorientés.

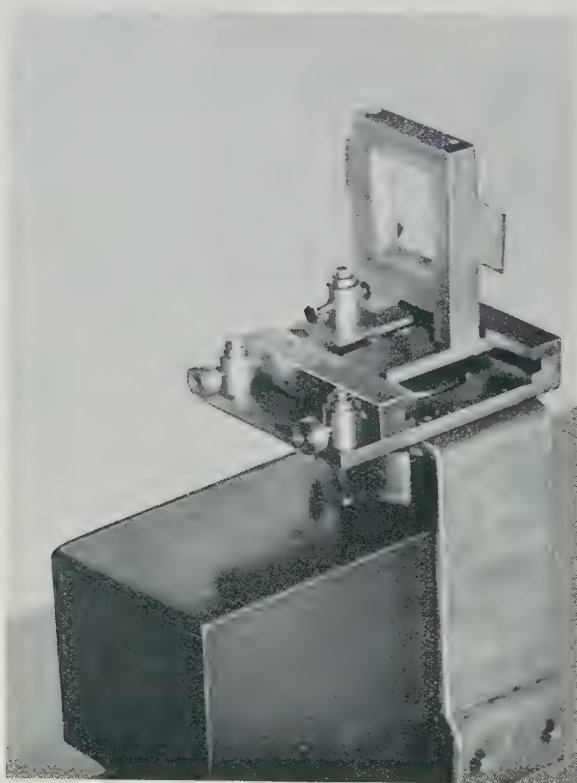


Fig. 10

Nous avons utilisé, dans ce but, la méthode précédente des diagrammes en retour. Nous parlerons tout d'abord de ses possibilités au point de vue mesure des désorientations. Bien qu'elle soit plus précise que la méthode par transmission, elle présente certaines limites.

Considérons tout d'abord quelle est la désorientation minima entre deux blocs cristallins susceptible d'être mesurée. On peut l'étudier de deux manières :

a) en examinant la forme de la tache de diffraction obtenue par examen du cristal immobile par rapport au faisceau. Si le volume du cristal irradié par le faisceau de

rayons X est d'orientation constante, la tache de Laue aura un diamètre voisin de celui du faisceau incident, à la divergence près du faisceau.

Sinon, la tache présentera des inégalités de forme et d'intensité provoquées par des différences d'orientation existant dans le volume de métal irradié;

b) en examinant le cristal en différents points de sa surface, par une translation perpendiculaire au faisceau incident (*fig. 40*). Si le cristal présente des différences d'orientation à grande distance, chaque tache de Laue correspondant à un plan réticulaire sera morcelée en autant de fragments que de points explorés.

La première méthode nécessite l'emploi d'un faisceau incident relativement large dans le but d'explorer une surface locale assez grande. Il en résulte que chacun des volumes diffractants du cristal donnera des taches plus ou moins bien définies suivant l'importance de leur volume. Par suite, la mesure des désorientations sera plutôt qualitative.

La seconde méthode permet, au contraire, une appréciation plus quantitative en diminuant au maximum le diamètre du faisceau incident. On est cependant limité par la durée de pose qui peut devenir prohibitive. Nous avons adopté, au minimum, un collimateur de 2/10 de mm de diamètre. En ce cas, la désorientation minima que l'on peut mesurer est déterminée par la possibilité de séparer deux taches de diffraction. Supposons que celles-ci soient tangentes. Dans ce cas, étant donné la légère divergence du faisceau, les taches sur le film disposé à 3 cm du cristal ont un diamètre d'à peu près 4/10 de mm. La différence d'orientation minima mesurable correspondra donc à une distance entre taches de Laue égale à leur diamètre. On trouve ainsi une désorientation entre plans réticulaires égale à :

$$\frac{0,4}{\frac{30}{2}} = \frac{1}{150} \text{ Radian} = 24'.$$

Ce raisonnement n'est évidemment valable que pour les taches correspondant aux plus grands angles de diffraction.

2° Examen de la structure en un seul point du cristal.

Nous avons comparé la perfection de structure des trois types de cristaux préparés par recristallisation après écrouissage critique, par solidification lente et par surfusion. On a adopté la méthode d'examen en un seul point du cristal avec un collimateur de 6/10 de mm de diamètre. La *figure 41* reproduit l'aspect des taches de Laue agrandies 3,5 fois. De la comparaison de la répartition de l'intensité dans chaque tache, on peut conclure que la perfection des cristaux décroît dans l'ordre suivant :

- cristaux de recristallisation (*fig. 41 a*);
- cristaux de solidification lente (*fig. 41 b*);
- cristaux de surfusion (*fig. 41 c*).

Ces résultats sont en désaccord avec ceux obtenus par DEHLINGER et GISEN [27] qui avaient constaté que les cristaux de recristallisation étaient plus imparfaits que ceux de solidification. Cette conclusion était basée sur la mesure de cisaillement critique de monocristaux d'aluminium de pureté 99,5 et 99,998 % et sur des observations aux rayons X. Pour ces auteurs, les cristaux de solidification sont plus plastiques que ceux de recristallisation. De plus, la structure plus imparfaite des cristaux de recristallisation serait démontrée par une diminution plus rapide de l'intensité des réflexions produites

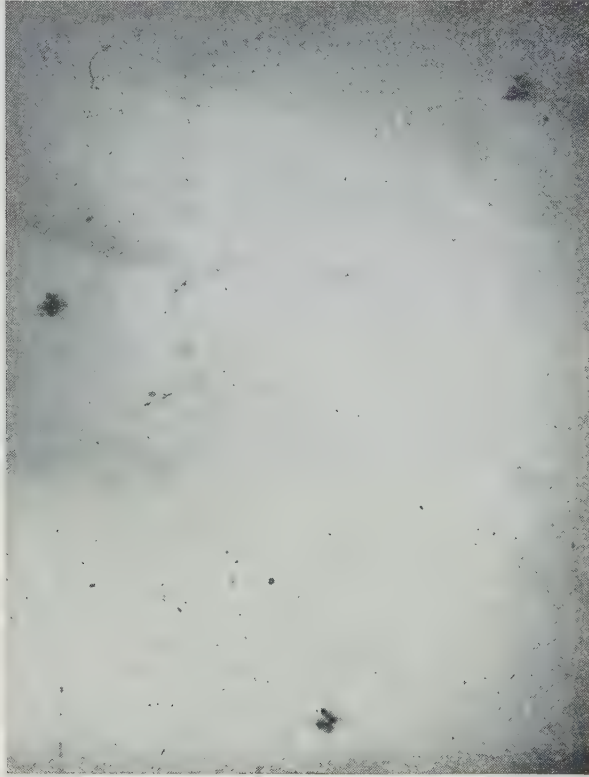


Fig. 41 (a)

par le montage du cristal tournant quand l'angle de diffraction croît. Il est possible que le désaccord soit dû aux modes de solidification différents adoptés dans nos essais et ceux de GISEN et DEHLINGER. D'autre part, la possibilité d'une structure macro-mosaïque des cristaux de recristallisation obtenus par GISEN et DEHLINGER ne doit pas être exclue.

3° Exploration de la surface d'un monocristal.

Le cristal est disposé sur un cadre pouvant se déplacer sur une glissière perpendiculairement au faisceau incident (*fig. 40*). On peut ainsi prendre sur un même cliché le diagramme de Laue de plusieurs régions du monocristal. Si le cristal était d'orientation

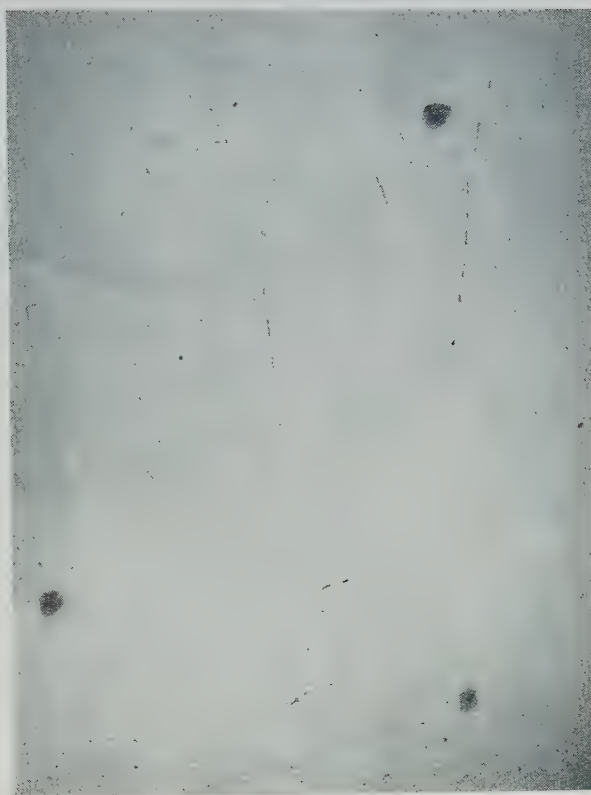


Fig. 41 (*b*)

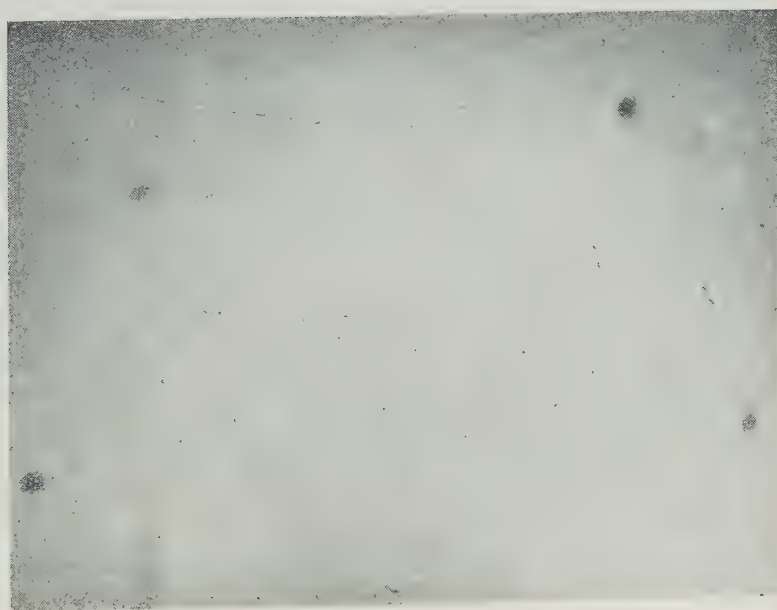


Fig. 41 (*c*)

semblable en tous ses points, on ne devrait trouver qu'une seule tache pour chaque plan réticulaire. En réalité, nous avons observé qu'à chaque position du monocristal correspondait une tache de diffraction. La *figure 42* montre, par exemple, le cliché obtenu par exploration d'un cristal en six points différents séparés les uns des autres de 3 mm. De la distance entre les taches, on peut donc conclure qu'il existe dans le monocristal des désorientations à grande distance pouvant atteindre deux degrés.

Il restait à préciser l'existence d'une relation entre ces désorientations observées à grande distance et le réseau de figures de corrosion. Pour vérifier l'hypothèse suggérée par cette attaque micrographique, il était nécessaire de faire une exploration du monocristal de part et d'autre d'un alignement de figures de corrosion. Cette exploration est

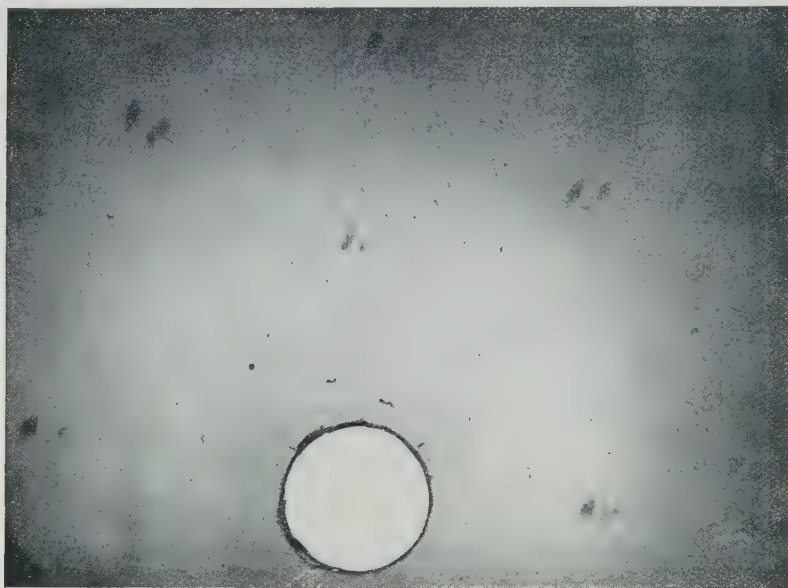


Fig. 42

difficile par suite de la dimension relativement faible des mailles du réseau. Nous avons pu, cependant, en trouver certaines, exceptionnellement grandes, pour que le faisceau de rayons X tombe à l'intérieur d'une seule maille. Dans ces conditions, l'exploration dans deux mailles voisines nous a donné également des taches de Laue distinctes. Ceci démontre donc sans ambiguïté que le réseau de figures de corrosion délimite des petits blocs cristallins d'orientation très légèrement différente, cette désorientation étant de l'ordre de quelques minutes.

C. — ÉTUDE DE L'ÉCROUISSAGE DE MONOCRISTAUX

Nous avons cherché à comparer les résultats micrographiques à ceux donnés par l'examen aux rayons X. Dans ce but, nous avons soumis un monocristal de recristallisation à des écrouissages croissant par laminage. Nous avons observé la variation

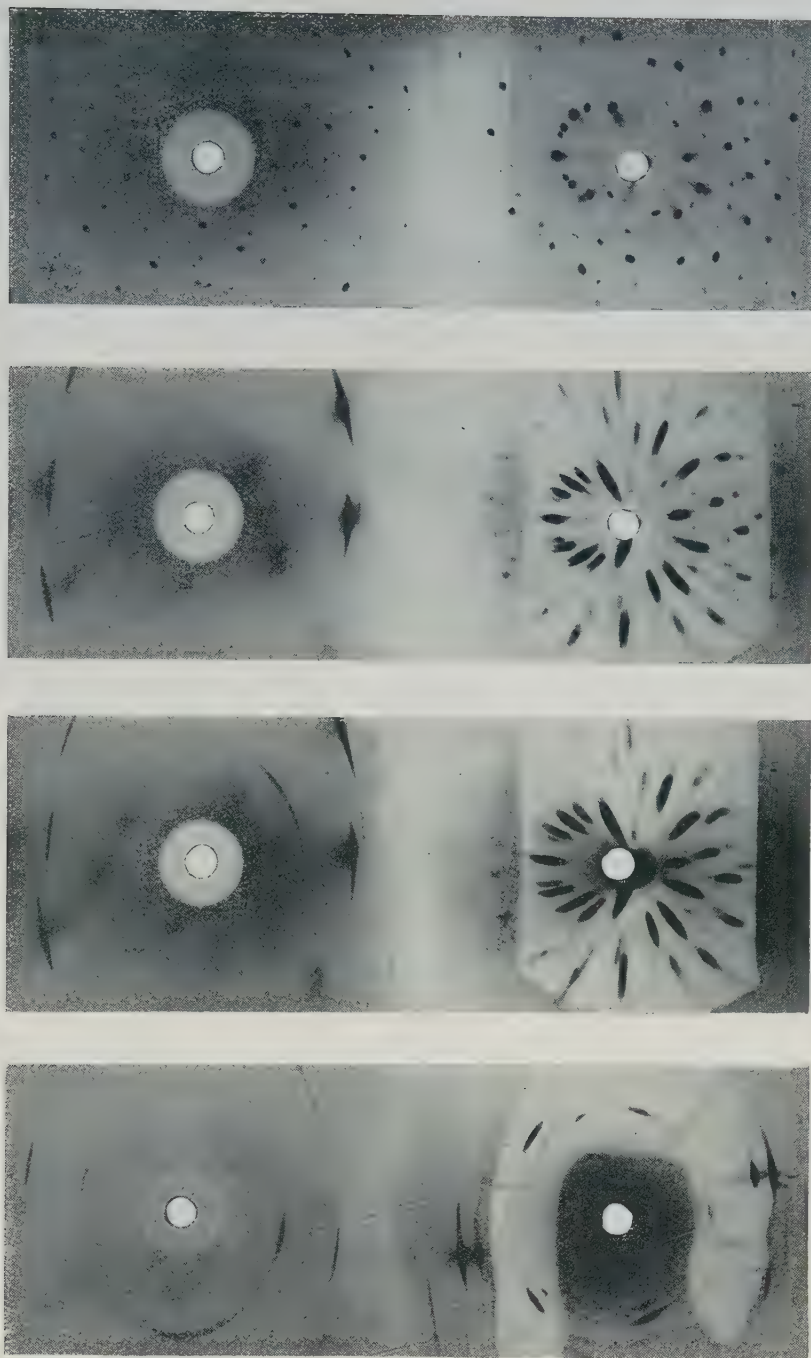


Fig. 43

d'aspect du diagramme de rayons X en rayonnement polychromatique donné par une anticathode de cuivre, pour suivre le passage progressif de la structure du monocristal au cristal fragmenté. L'échantillon est disposé perpendiculairement au faisceau incident, sa surface contenant l'axe vertical d'une chambre cylindrique de 72 mm de rayon sur lequel est enroulé le film. On obtient donc simultanément un diagramme de transmission et un diagramme de réflexion. La comparaison de ces deux diagrammes nous a donné les résultats suivants (*fig. 43*).

Dès les plus faibles écrouissages (15 %) le diagramme par transmission montre un astérisme radial important des taches. Le diagramme par réflexion voit ses taches de Laue devenir beaucoup plus floues que dans le diagramme par transmission. On remarque que la désorientation mesurée par la longueur angulaire du secteur d'un anneau de Debye-Scherrer serait beaucoup plus grande que celle mesurée par l'étalement de la tache de Laue. Ceci est dû à l'intensité beaucoup plus grande du rayonnement caractéristique formant cet anneau par rapport à celle du rayonnement de la longueur d'onde du fond continu correspondant à la tache.

En augmentant le degré d'écrouissage, la longueur de l'astérisme des taches par transmission et celle des secteurs de Debye-Scherrer par réflexion croissent. On observe encore des taches de Laue individuelles sur le diagramme par réflexion montrant qu'il reste une certaine persistance de la structure monocristalline.

Ce n'est que pour des taux d'écrouissage très élevés que les taches de Laue disparaissent complètement et qu'on observe des anneaux de Debye-Scherrer plus ou moins continus mais renforcés localement, soit par transmission, soit par réflexion. Le monocristal est alors morcelé en un agrégat de petits cristallites donnant une texture de déformation plus ou moins orientée.

Il faut remarquer, enfin, qu'on ne peut faire aucune comparaison utile des diagrammes par transmission au moyen des raies de Debye-Scherrer, étant donné que l'épaisseur de l'échantillon varie au cours du laminage. Il en résulte que les anneaux de Debye-Scherrer n'apparaissent, sur les diagrammes par transmission, que pour des épaisseurs permises par le coefficient d'absorption du rayonnement.

Ceci montre donc la supériorité des diagrammes par réflexion sur les diagrammes par transmission pour l'appréciation de faibles taux d'écrouissage.

En dehors des taches diffuses de Laue, le diagramme de réflexion montre l'apparition de secteurs intenses placés sur les anneaux de Debye-Scherrer et correspondant au rayonnement caractéristique de l'anticathode.

Il est important d'observer que chaque secteur de Debye-Scherrer est voisin d'une tache diffuse de Laue, le secteur et la tache de Laue étant situés sur un même rayon les joignant au point d'impact des rayons X. Il s'agit, dans ce cas, d'une tache de Laue correspondant à un plan de même indice réticulaire que l'anneau de Debye-Scherrer voisin, de sorte que la longueur du secteur mesure la désorientation des plans réticulaires due à l'écrouissage.

En conclusion, le point le plus important en accord avec l'étude micrographique par figures de corrosion est la persistance d'une certaine organisation structurale dans un intervalle d'écrouissage relativement élevé.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

A. — ÉTUDE DES MÉTHODES DE PRÉPARATION DES CRISTAUX UNIQUES

L'étude comparative des différentes méthodes de préparation des cristaux uniques nous a montré les limites de chacune d'elles. En particulier, dans la préparation des gros cristaux par recristallisation après écrouissage, nous avons vu que la notion d'écrouissage critique ne peut être considérée comme une constante physique du métal. Sa valeur dépend, en effet, de la grosseur des grains, de leur texture plus ou moins orientée avant écrouissage, de la concentration et de la répartition des impuretés. Ainsi, la valeur exacte de l'écrouissage critique doit-elle être déterminée non seulement pour un métal de pureté donnée mais aussi pour chaque lot de métal en fonction des traitements thermiques et mécaniques antérieurs. Nous avons montré que l'éprouvette trapézoïdale permettant d'obtenir toute une gamme d'écrouissage était la plus convenable pour déterminer rapidement la valeur de l'écrouissage critique. Nous l'avons appliquée à un exemple pratique, l'influence de teneurs variables en manganèse sur le grossissement du grain d'alliages aluminium-magnésium à 3 %. L'élévation de la teneur en manganèse fait croître le taux d'écrouissage critique.

D'autre part, il est plus difficile d'obtenir des cristaux uniques de grandes dimensions dans l'aluminium raffiné, par suite, vraisemblablement, de la coexistence des processus de recristallisation primaire et secondaire. Nous avons donc mis au point une nouvelle méthode de préparation par solidification rapide basée sur l'élévation de la vitesse de cristallisation par accroissement de la surfusion. Celle-ci n'avait pu être mise en évidence, jusqu'ici, que sur quelques métaux, par suite des conditions de fusion et surtout de la teneur en impuretés. Pour l'aluminium raffiné à 99,99 % de pureté utilisé dans notre étude, et en adoptant un dispositif de fusion évitant au maximum l'action germinative des parois du moule où est fondu le métal, nous avons montré l'existence d'une surfusion pouvant atteindre 5°,4. Celle-ci est observable pour une vitesse de refroidissement de l'ordre de 100° en 15 mn.

Les cristaux obtenus par cristallisation avec surfusion ont un faciès dendritique qui les distingue nettement de ceux obtenus par solidification avec un refroidissement beaucoup plus lent, de l'ordre de 20 à 30° en 15 mn. Nous avons réalisé cette solidification plus lente par déplacement du four par rapport au métal. Le mode de solidification différent obtenu dans ce dispositif et celui de la surfusion est montré par la répartition très différente des impuretés du métal dans le gros cristal. Dans la méthode de surfusion, les impuretés sont finement réparties aux joints interdendritiques. Dans la méthode

de solidification lente, les impuretés sont rassemblées en gros amas cristallins disposés au hasard dans le cristal.

Nous avons tiré profit de ces deux modes de solidification pour expliquer les textures basaltiques ou équiaxes que l'on observe pratiquement dans les lingots d'aluminium bruts de coulée.

B. — ÉTUDE MICROGRAPHIQUE DES CRISTAUX UNIQUES

D'une part, la grande sensibilité à l'écrouissage des cristaux uniques nous a conduit à utiliser uniquement le polissage électrolytique. D'autre part, la grande pureté du métal nous a amené à mettre au point deux nouvelles méthodes d'attaque micrographique sensibles à l'orientation cristallographique des cristaux.

La première développe des figures de corrosion dont les formes géométriques en relation avec la symétrie du cristal permettent de définir rapidement l'orientation du cristal.

L'intérêt de cette méthode n'est pas limité à la seule détermination des orientations. Elle nous a permis de montrer un fait nouveau important au point de vue de la structure des cristaux uniques obtenus soit par recristallisation, soit par fusion. Dans le cas de cristaux obtenus par écrouissage critique, l'attaque par les figures de corrosion montre souvent, à l'intérieur d'un même cristal, des joints intracristallins. Ceux-ci limitent des petits blocs cristallins très légèrement désorientés (quelques minutes) dont l'ensemble constitue le monocristal. Dans le cas des cristaux de fusion, cette sous-structure du cristal n'apparaît qu'à la suite d'un chauffage à 600° effectué après formation du cristal.

Étant donné les dimensions de ces petits blocs cristallins observables au microscope et, dans certains cas même, à très faible grossissement ou à l'œil nu, nous proposons d'appeler cette structure du cristal macromosaïque, par opposition à la structure submicroscopique, dite mosaïque.

L'autre méthode d'attaque repose sur la formation par électrolyse d'une pellicule mince d'oxyde sur le métal et d'une épaisseur telle qu'elle donne lieu à des phénomènes d'interférence. La coloration est uniforme à l'intérieur d'un même cristal et variable d'un grain à l'autre. Ces variations de coloration sont dues aux relations d'épitaxie entre oxyde et métal. Cette méthode d'attaque micrographique complète donc celle par figures de corrosion. Elle a permis de montrer la formation de germes cristallins de même orientation aux dépens d'un même cristal écroui. Elle a aussi permis de montrer l'hétérogénéité de l'écrouissage à l'intérieur d'un même cristal. Cette hétérogénéité est décelée par une attaque préférentielle des régions les plus écrouies du monocristal sous forme de stries plus ou moins parallèles.

Cette méthode d'attaque, à condition de s'appliquer à des surfaces polies électrolytiquement, est donc la méthode la plus sensible d'attaque de l'aluminium très pur pour déceler non seulement la granulation du métal, mais aussi les modifications de structure liées à l'écrouissage et à la recristallisation.

C. — ÉTUDE DES CRISTAUX PAR LES RAYONS X

Nous avons utilisé la méthode des diagrammes de Laue par réflexion qui présente, sur la méthode par transmission, de nombreux avantages pour l'étude des cristaux uniques. Elle nous a permis, en premier lieu, de déterminer rapidement l'orientation de nombreux cristaux et de montrer que la méthode de surfusion ne donnait pas naissance à des cristaux d'orientation préférentielle, comme dans les méthodes par recristallisation.

En second lieu, la sensibilité des diagrammes de Laue par réflexion, aux faibles variations d'orientation, nous a permis de classer les cristaux préparés par les différentes méthodes au point de vue de leur perfection de structure. Les cristaux de recristallisation sont les plus parfaits, alors que ceux de surfusion sont les plus imparfaits par suite de la croissance dendritique. Cette conclusion n'est valable que pour les cristaux ne présentant pas, par attaque micrographique, de réseau de figures de corrosion. Dans ce cas, au contraire, les diagrammes de Laue par réflexion confirment l'hypothèse de petits blocs cristallins très légèrement désorientés dont l'assemblage constitue le monocristal.

En conclusion, nous avons montré que les deux méthodes micrographique et radiocristallographique ont leur domaine d'application et leurs limites propres. Toute étude valable des monocristaux métalliques doit donc comporter le recouplement des deux méthodes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CARPENTER et ELAM. — *Proc. Roy. Soc. A* **100** (1921) — 329.
 - [2] STOTT. — *Trans. Faraday. Soc.* **31** (1935) — 998.
 - [3] FUJIWARA et HUDITA. — *J. of Sc. Horishima University*. **8** (1938) — 239.
 - [4] CZOCHRALESKI. — *Z. phys. chem.* **92** (1917) — 219.
 - [5] CHALMERS. — *Proc. Roy. Soc. A* **162** (1937) — 120.
 - [6] BRIDGMAN. — *Proc. Amer. Acad. Sc.* **60** (1924) — 305.
 - [7] HUTTNER et TAMMANN. — *Z. Anorg. chem.* **44** (1905) — 131.
 - [8] KURNAKOW. — *Z. Anorg. chem.* **42** (1904) — 184.
 - [9] LANGE. — *Z. Metallkunde*. **23** (1931) — 165.
 - [10] LACOMBE et BEAUJARD. — *C. R. Ac. Sc.* **224** (1947) — 116.
 - [11] SANDEE. — *Physica*. **9** (1942) — 741.
 - [12] HÉRENGUEL et SANTINI. — *Rev. Métallurgie*. **43** (1946) — 132.
 - [13] MITSCHKE. — *Berg. u. Hüttenmännisches Jahrbuch*. **84** (1936) — 4.
 - [14] JACQUET. — *Métaux et Corrosion*. **18** (1943) — 198.
 - [15] BÉNARD, LACOMBE et CHAUDRON. — *Journées des états de surface*, Paris, 23-26 oct. (1945) — 73.
BÉNARD et LACOMBE. — *C. R. Ac. Sc.* **222** (1946) — 182.
 - [16] PORTEVIN. — *Rev. Métallurgie*. **20** (1923) — 381.
 - [17] JACQUET. — *Bull. Soc. Frse Métall.* **1** (1945) — 1.
 - [18] LACOMBE et BEAUJARD. — *C. R. Ac. Sc.* **219** (1944) — 66.
 - [19] MORIZE, LACOMBE et CHAUDRON. — *Journées des états de surface*, Paris, 23-26 oct. (1945) — 242.
 - [20] MAHL et STRANSKI. — *Z. phys. chem.* **52** (1942) — 257.
 - [21] OSMOND et CARTAUD. — *Rev. Métallurgie*. **2** (1905) — 811.
 - [22] BARRETT et LEVENSON. — *Trans. A.I.M.M.E.* **137** (1940) — 112.
 - [23] LACOMBE et BEAUJARD. — *Rev. Métallurgie*. **45** (1948) — 317.
 - [24] LACOMBE et BEAUJARD. — *J. Inst. Metals*. **74** (1947) — 1.
 - [25] GRENINGER. — *Trans. A.I.M.M.E.* **117** (1935) — 61.
 - [26] WEERTS. — *Z. Techn. Phys.* **9** (1928) — 126.
 - [27] DEHLINGER et GISEN. — *Z. f. Phys.* **35** (1934) — 862.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

MESURE PAR LES RAYONS X
DES TENSIONS INTERNES
DANS LES MÉTAUX SOLIDIFIÉS RAPIDEMENT

Vu et approuvé :

Paris, le 3 juin 1949

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH



IMPRIMERIE



IMPRIMERIE